

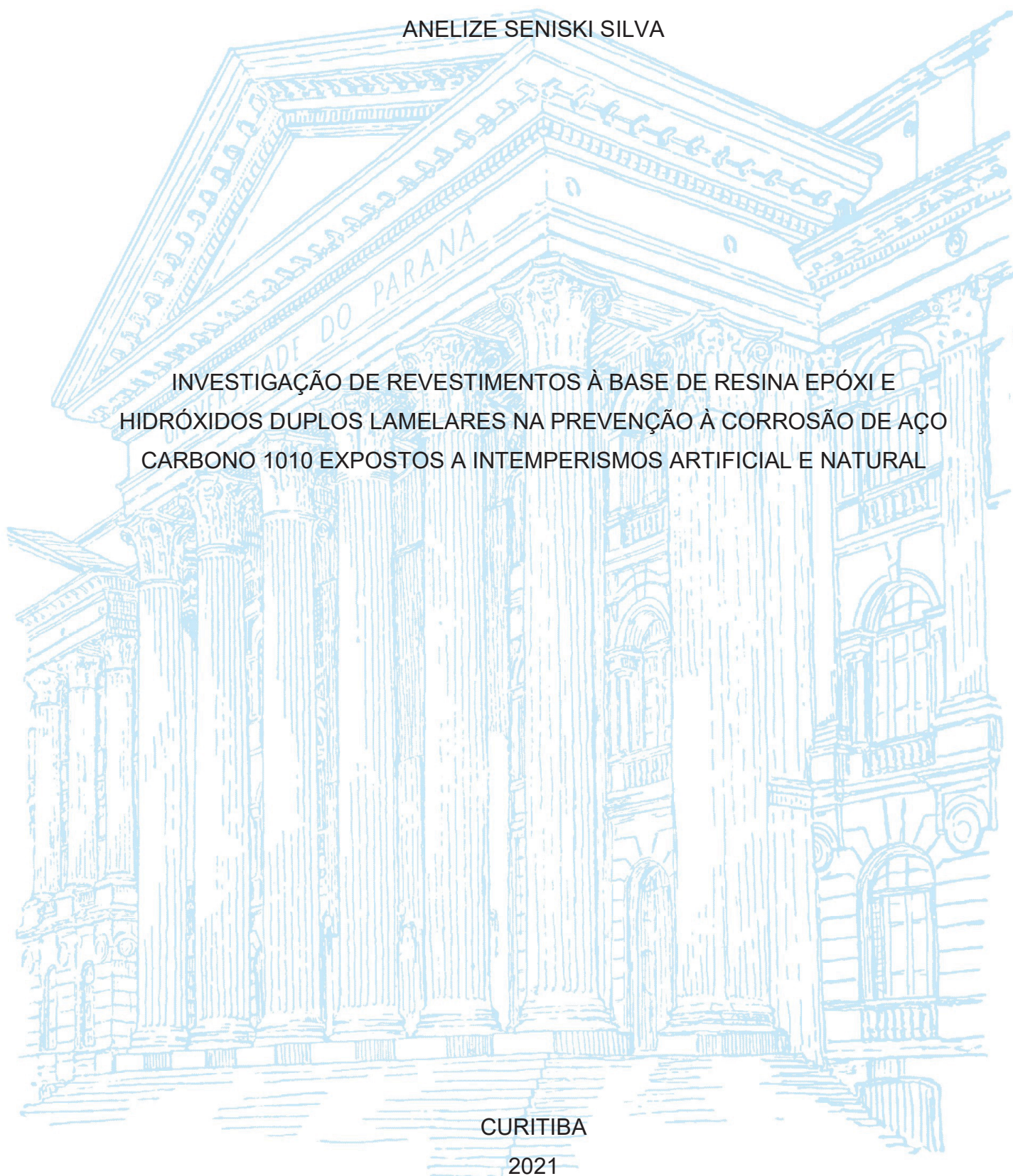
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANELIZE SENISKI SILVA

INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE RESINA EPÓXI E  
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NA PREVENÇÃO À CORROSÃO DE AÇO  
CARBONO 1010 EXPOSTOS A INTEMPERISMOS ARTIFICIAL E NATURAL

CURITIBA

2021



ANELIZE SENISKI SILVA

INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE RESINA EPÓXI E  
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NA PREVENÇÃO À CORROSÃO DE AÇO  
CARBONO 1010 EXPOSTOS A INTEMPERISMOS ARTIFICIAL E NATURAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE,  
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do  
Paraná como requisito parcial à obtenção do título  
de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Mariana d'Orey Gaivão  
Portella Bragança

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

S586i

Silva, Anelize Seniski

Investigação de revestimentos à base de resina epóxi e hidróxidos duplos lamelares na prevenção à corrosão de aço carbono 1010 expostos a intemperismos artificial e natural [recurso eletrônico]/ Anelize Seniski Silva - Curitiba, 2021.

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> . Dr.<sup>a</sup> Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

1. Aço carbono. 2. Aço - corrosão. I. Portella, Kleber Franke. II. Bragança, Mariana d'Orey Gaivão Portella. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná. CDD 620.17

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANELIZE SENISKI SILVA** intitulada: **INVESTIGAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE RESINA EPÓXI E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, NA PREVENÇÃO À CORROSÃO DE AÇO CARBONO 1010 EXPOSTOS A INTEMPERISMOS ARTIFICIAL E NATURAL**, sob orientação do Prof. Dr. KLEBER FRANKE PORTELLA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 08 de Março de 2021.

KLEBER FRANKE PORTELLA  
Presidente da Banca Examinadora

HAROLDO DE ARAÚJO PONTE  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JOÃO ANDRÉ DA COSTA TEDIM  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)

MARCELO MASSAYOSHI UEKI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE)



## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho. Agradeço a Deus e aos meus guias que protegeram, guiaram e iluminaram meu caminho para que eu conseguisse atingir esse objetivo.

Ao meu marido Kevin, que foi paciente e que está sempre ao meu lado. Foram anos difíceis, mas que nos fortaleceram. Além de me apoiar, me ajudou a realizar a modelagem em redes neurais e me ensinou a linguagem de programação em R.

Ao meu orientador Kleber, pela paciência, ajuda, incentivo e confiança. A minha coorientadora Mariana, que possibilitou a elaboração e conclusão deste estudo, principalmente nas horas de aflição, sempre tinha uma palavra amiga. As inúmeras discussões e cafés com ciência e momentos de descontração.

A professora Dr<sup>a</sup> Claudia E. B. Marino por todas as contribuições e sugestões, da defesa do projeto ao exame de qualificação. Ao Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira pelas contribuições e sugestões durante o exame de qualificação. Ao professor Haroldo Ponte pelos ensinamentos sobre corrosão e eletroquímica. Ao professor João Tedim, por aceitar ser membro da banca e pelos ensinamentos e contribuições durante as aulas de corrosão e eletroquímica.

Gostaria de agradecer ao Lactec, pela infraestrutura, apoio e a bolsa concedida. Aos colegas e amigos da EC. Agradeço ao Tiago por todas as contribuições e companhia em cursos e participações em congressos, muito obrigada.

A universidade Federal do Paraná e ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. A *Smallmatek*® por todas as dúvidas tiradas por e-mail.

À infraestrutura e apoios em recursos humanos e financeiros à CELPA/CEMAR, projeto P&D 0371-0023/2016; à ANEEL; ao CNPq, bolsa em desenvolvimento tecnológico DT 1, processo 302672/2016-8.

Gostaria de agradecer a minha família e amigos, muito obrigada por todo o carinho e apoio, eu amo vocês!

“When this memory fades, I'm gonna make sure it's replaced  
With chances taken, hope embraced  
And have I told you?  
I'm not going 'cause I've been waiting for a miracle  
And I'm not leaving  
I won't let you, let you give up on a miracle”

Paramore – Miracle

## RESUMO

Ligas de aço carbono possuem uma vasta gama de utilização, pois apresentam baixo custo de produção. Porém, essas ligas são suscetíveis a corrosão, quando expostas a atmosfera. O processo corrosivo depende de uma série de fatores, como o tempo de superfície úmida, o pH do eletrólito, a temperatura ambiente e demais condições de exposição, os poluentes atmosféricos, entre outros. Uma estratégia utilizada no controle da corrosão é a utilização de revestimentos orgânicos, pois funcionam como uma barreira entre o metal e o meio. As propriedades de barreira (proteção passiva) também funcionam inibindo o deslocamento de íons agressivos até a superfície metálica. Durante a vida útil do sistema, no entanto, essa propriedade pode ser alterada, levando a falhas no revestimento, consequentemente expondo o substrato metálico e iniciando o processo corrosivo. A fim de estender a vida útil desses materiais e melhorar a eficiência de proteção, vem sendo estudados revestimentos que permitem a proteção ativa de superfícies metálicas. São adicionados a esses revestimentos, nano e microrreservatórios que possuem, intercalados em suas lamelas, um inibidor de corrosão. Os hidróxidos duplos lamelares (LDH) são denominados compostos do tipo hidrotalcita, que são permutadores de íons. Estruturalmente, consistem em lamelas de hidróxido de metais misturados, separadas por ânions e moléculas de água. Com a exposição a meios agressivos, os LDHs tendem a trocar íons com o meio, capturando o íon agressivo e liberando o inibidor de corrosão intercalado nas lamelas. Assim, essa pesquisa teve como objetivo investigar o multiestressamento de origem ambiental, natural e artificial, de revestimentos epoxídicos, contendo LDH intercalado com inibidor de corrosão nitrito. Foram investigados LDH do tipo Zn-Al-NO<sub>2</sub>. Quando livre em solução proporcionou a formação de um óxido compacto e insolúvel na superfície do aço carbono, o que não ocorreu na amostra de referência, que apresentou um óxido solúvel, que ocasionou na perda de massa do metal. Os LDH foram, então, adicionados em revestimentos epoxídicos na proporção de 5% (m/m). Esses revestimentos foram expostos em solução de NaCl, com diferentes espessuras, e avaliados pela técnica de EIS, quanto as suas propriedades de barreira. Foram expostas, também, placas de aço carbono revestidas com resina epóxi e resina epóxi com LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub> em câmara de nevoa salina, sulfato e weather O-meter, para avaliar o comportamento desses materiais em campo e para adicionar os dados em um modelo de rede neural artificial (ANN). As placas, também, foram expostas em cinco localidades no Pará e no Maranhão, obtendo-se dados para alimentar a ANN, juntamente com os parâmetros meteorológicos obtidos para cada localidade. Pela análise dos resultados obtidos pela técnica de EIS, (laboratório e campo) constatou-se que a adição de LDH no revestimento aumentou a proteção ativa do sistema de pintura. O resultado do modelo de ANN, mostrou que a adição de LDH em revestimento epoxídico foi viável e que o LDH proporcionou um aumento da vida útil de 1,1 vez, quando comparado com a amostra de referência, desses materiais em campo.

Palavras-chave: Proteção Contra a Corrosão. Aço Carbono 1010. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Hidróxidos Duplos Lamelares. Nitrito.

## ABSTRACT

Carbon steel alloys have a wide range of use, because they present a low production cost. However, these alloys are corrosion susceptible when exposed to the atmosphere. The corrosion process depends on a series of factors such as time of wet surface, electrolyte pH, temperature, exposure condition, atmospheric pollutants, among others. An utilized strategy on the corrosion control is the application of organic coatings, because they work as a barrier between the metal surface and the environment. The barrier properties (passive protection) also limit the reaching of aggressive ions until to the metallic surface. However, during lifetime of these materials, their properties can be altered, leading to coating failure, consequently exposing the metallic substrate and starting the corrosion process. In order to extend the lifetime and improve the protection efficiency of these materials, coatings that allow the active protection to metallic surfaces have been studied. Nano and microcontainers that possess corrosion inhibitors intercalated between layers are added to this coating. The double layered hydroxides (LDH) are denominated hydrotalcite-like compounds and they are ions exchangers. Their structure consists in layers of mixed metal hydroxides, separated by anions and water molecules. In aggressive environments, the LDHs exchange ions with the media, capturing the aggressive ions and releasing the corrosion inhibitor. Thus, the present research has as objective investigation of natural, artificial and environmental multistressing of coating with and without LDH intercalated with nitrite corrosion inhibitors ( $\text{Zn-Al-NO}_2$ ). Were investigated LDH  $\text{Zn-Al-NO}_2$  like. The free LDH in solution provided the formation of a compact and insoluble oxide on carbon steel surface, which did not occur in the reference sample. In this case, a soluble oxide was found instead, leading to mass loss. The LDH were added to epoxy matrix in the proportion 5 wt%. This coating was exposed to a NaCl solution, with different coating thicknesses, and evaluated by the EIS technique, as for their barrier properties. Plates of coated carbon steel with epoxy resin and epoxy resin with LDH  $\text{Zn-Al-NO}_2$  were also exposed in salt spray, sulfate and weather o-meter chambers, to evaluate the behavior of these materials in conditions close to field conditions and to add data in an artificial neural network (ANN) model. The samples were also exposed in five locations on Pará and Maranhão and these data were also used to feed the ANN, together with the meteorological data, obtained for each location. The data obtained by EIS technique (laboratory and field) revealed that the addition of LDH to the coating increased the active protection of the painting system. The ANN results showed that the LDH addition to an epoxy coating was feasible and that the LDH provided a 1.1 time increase in the useful life of these materials in the field.

Keywords: Corrosion Protection. 1010 Carbon Steel. Electrochemical Impedance. Spectroscopy. Layered Double Hydroxides. Nitrite.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1018 E DO FERRO ULTRAPURO QUANDO EXPOSTOS A GOTÍCULAS DE NaCl .....	30
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE PINTURA MULTICAMADA APLICADA SOBRE UM SUBSTRATO METÉLICO: PRIMER, CAMADA INTERMEDIARIA E ACABAMENTO.....	37
FIGURA 3 – FÓRMULA QUÍMICA DA RESINA EPÓXI DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A (DGEBA).....	37
FIGURA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO .....	39
FIGURA 5 – DESENHO ESQUEMÁTICO SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM COMPOSTO LAMELAR.....	42
FIGURA 6 – ESQUEMA RESUMIDO DAS ETAPAS UTILIZADAS NA METODOLOGIA .....	50
FIGURA 7 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DE UMA DAS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO AISI 1010, NAS DIMENSÕES (100x150) mm.....	51
FIGURA 8 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE DO LDH PRECURSOR DE $Zn-Al-NO_3$ E DO LDH DE $Zn-Al-NO_2$ APÓS A TROCA ANIÔNICA.....	52
FIGURA 9 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA CÉLULA PARA ANÁLISE DE PERMEABILIDADE DE ÍONS CLORETO NO FILME DE RESINA EPÓXI .....	54
FIGURA 10 –DESENHO ESQUEMÁTICO DA SUBDIVISÃO DO SISTEMA DE PINTURA UTILIZADO .....	55
FIGURA 11 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO 1010 APÓS A APLICAÇÃO DE RESINA EPÓXI. AS AMOSTRAS ESTAVAM SECANDO EM ESTUFA.....	57
FIGURA 12 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PAINÉIS SUPORTES DE PLACAS METÁLICAS EXPOSTAS SEGUINDO A RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6209. ECA DE BARREIRINHAS, MA .....	58
FIGURA 13 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DO COLETOR DE ÍON CLORETO ATMOSFÉRICO SEGUINDO A RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6211. ECA DE SÃO LUÍS (ITAQUI), MA.....	59

FIGURA 14 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DA VELA COLETORA DA TAXA DE SULFATAÇÃO ATMOSFÉRICA. SOBRE A MESMA É COLOCADA UMA COBERTURA EM MADEIRA NA FORMA DE VENEZIANA PARA A CIRCULAÇÃO DE AR E PARA SE EVITAR A ÁGUA DA CHUVA. SEGUINDO RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6921 (2002). ECA DE BELÉM (UTINGA), PA.....	59
FIGURA 15 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS CALIBRADORES DE POEIRA (DDDGS) .....	60
FIGURA 16 –LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE EXPOSIÇÃO NOS ESTADOS DO PARÁ E MARANHÃO .....	62
FIGURA 17 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DE UMA AMOSTRA DE AÇO CARBONO 1010 EMBUTIDA NA RESINA EPOXÍDICA E EXPOSTA A UMA SOLUÇÃO DE 0,1 mol L <sup>-1</sup> DE NaCl.....	63
FIGURA 18 –REPRESENTAÇÃO E FOTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NAS ANÁLISES DE EIS DAS PLACAS REVESTIDAS ....	63
FIGURA 19 –ONDA SENOIDAL AC PARA UM POTENCIAL (E) APLICADO E UMA CORRENTE (I) RESULTANTE .....	65
FIGURA 20 –REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST.....	66
FIGURA 21 –REPRESENTAÇÃO DOS (A) DIAGRAMA DE BODE (B) CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE .....	67
FIGURA 22 –CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DA TÉCNICA DE EIS PARA METAL COM REVESTIMENTO ORGÂNICO SEGUNDO BEAUNIER et al. (1976).....	68
FIGURA 23 –ARQUITETURA DE UM MODELO COMPUTACIONAL EM ANN COM K SENDO O NÚMERO DE VÁRIAVEIS DE ENTRADA, IN AS VARIÁVEIS DE ENTRADA, OUT É A VÁRIÁVEL DE SAÍDA E AS LINHAS ESPESSAS SÃO OS PESOS E A BIAS. ....	70
FIGURA 24 –ALGORITMO DO MODELO DE ANN UTILIZADO PARA PREVER A VIDA ÚTIL DAS PLACAS REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH.....	72
FIGURA 25 –PADRÃO DE XRD PARA OS LDHs DE (a) Zn-Al-NO <sub>3</sub> e (b) Zn-Al-NO <sub>2</sub>	73
FIGURA 26 –ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS (a) Zn-Al-NO <sub>2</sub> e (b) Zn-Al-NO <sub>3</sub> .....	74

FIGURA 27 –PADRÕES DE XRD (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) PARA A AMOSTRA Zn-Al-NO <sub>2</sub> COMERCIAL .....	75
FIGURA 28 –IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH PRECURSOR DE Zn-Al-NO <sub>3</sub> SINTETIZADO.....	76
FIGURA 29 –IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH DE Zn-Al-NO <sub>2</sub> SINTETIZADO. FLECHAS EM BRANCO INDICAM AS FORMAS DE PLACA (PLATE-LIKE) .....	77
FIGURA 30 –IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH DE Zn-Al-NO <sub>2</sub> COMERCIAL .....	77
FIGURA 31 –RESULTADO DA TROCA ANIÔNICA DOS LDHS Zn-Al-NO <sub>2</sub> COMERCIAL (○) E SINTETIZADO (☆).....	78
FIGURA 32 –ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA DE ÍON NITRITO POR CLORETO DO LDH DE Zn-Al .....	79
FIGURA 33 –FLUXO DE ÍONS CLORETO PELO REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI (■) RESINA EPÓXI COM ADIÇÃO DE Zn-Al-NO <sub>2</sub> (●).....	80
FIGURA 34 –MEDIDAS DE OCP EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS EXPOSTAS EM 0,1 mol L <sup>-1</sup> DE NaCl E NA PRESENÇA DE 400 PPM DE Zn-Al-NO <sub>2</sub> (-△-), NaNO <sub>2</sub> (-◇-) E A AMOSTRA DE REFERÊNCIA (-□-).81	
FIGURA 35 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C) E (D) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR NaNO <sub>2</sub> (●) E Zn-Al-NO <sub>2</sub> (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO INICIAL DE EXPOSIÇÃO .....	82
FIGURA 36 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST (D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR NaNO <sub>2</sub> (●) E Zn-Al-NO <sub>2</sub> (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO DE 24 H DE EXPOSIÇÃO .....	83
FIGURA 37 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST(D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO	

EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR NaNO <sub>2</sub> (●) E Zn-Al-NO <sub>2</sub> (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO DE 72 H DE EXPOSIÇÃO .....	84
FIGURA 38 –REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA (A) E CONTENDO Zn-Al-NO <sub>2</sub> SINTETIZADO (B) APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM NaCl.....	85
FIGURA 39 –IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME DE ÓXIDO DE FERRO FORMADO PARA A AMOSTRA DE REFERÊNCIA APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl .....	86
FIGURA 40 –IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME DE ÓXIDO DE FERRO FORMADO PARA A AMOSTRA CONTENDO Zn-Al-NO <sub>2</sub> APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl .....	87
FIGURA 41 –PADRÃO DE DRX PARA OS ÓXIDOS FORMADOS NA AMOSTRA COM LDH LIVRE EM SOLUÇÃO (A) E NA AMOSTRA DE REFERÊNCIA (B). EM QUE (*) MAGNETITA, (#) MAGHEMITA E (O) CARBONATO (Zn-Al-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) .....	88
FIGURA 42 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, EM DIFERENTES ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH EXPOSTAS EM IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl .....	92
FIGURA 43 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B), NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST (D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, EM DIFERENTES ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH EXPOSTAS EM CÂMARAS DE INTemperismo ARTIFICIAL .....	95
FIGURA 44 –MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA APÓS 3000 H DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE WEATHER O-METER. EM “A”: AMOSTRA DE REFERÊNCIA, EM “B” A MICROGRAFIAS DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA E EM “C” A DISTRIBUIÇÃO DOS POROS OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA .....	98



FIGURA 45 –MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS COM LDH APÓS 3000 H DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE WEATHER O-METER. EM “A”: AMOSTRA COM LDH, EM “B” A MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM LDH E EM “C” A DISTRIBUIÇÃO DOS POROS OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ DA AMOSTRA COM LDH .....	98
FIGURA 46 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, COM 200 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH NO INÍCIO DA EXPOSIÇÃO EM CAMPO.....	101
FIGURA 47 –ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C E D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH. EXPOSTAS POR 365 DIAS NAS ECAS DE BARREIRINHAS, ITAQUI, SALINÓPOLIS, UTINGA E VILA DO CONDE .....	103
FIGURA 48 –PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME ( $R_F$ ) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE BARREIRINHAS. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200 $\mu\text{M}$ E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM 300 $\mu\text{M}$ .....	105
FIGURA 49 –PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME ( $R_F$ ) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE ITAQUI. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200 $\mu\text{M}$ E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300 $\mu\text{M}$ .....	106
FIGURA 50 –PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME ( $R_F$ ) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE SALINÓPOLIS. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200 $\mu\text{M}$ E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300 $\mu\text{M}$ .....	107
FIGURA 51 –PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME ( $R_F$ ) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO	

CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE UTINGA. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200 $\mu$ M E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300 $\mu$ M.....	108
FIGURA 52 –PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME (RF) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE VILA DO CONDE. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200 $\mu$ M E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300 $\mu$ M .....	109

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.....	32
TABELA 2 – RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CARBONO AISI 1010 .....	51
TABELA 3 – LOCALIDADE E TIPO DE AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO DAS PLACAS EM CAMPO.....	61
TABELA 4 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_F$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 80 E 250 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM 5% DE NaCl.....	93
TABELA 5 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_F$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM 0,1 $\text{MOL L}^{-1}$ DE NaCl.....	93
TABELA 6 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_F$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 100 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE SULFATO .....	96
TABELA 7 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_F$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE NEVOA SALINA E WEATHER O-METER.....	97
TABELA 8 – PARÂMETROS METEOROLÓGICOS, DE ENTRADA DA ANN, DAS SUBESTAÇÕES DE ENERGIA ELÉTRICA (MÉDIAS SAZONAIS – PERÍODOS DE SECA E CHUVA). .....	99
TABELA 9 – MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO E SULFATO DURANTE AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA.....	100
TABELA 10 –VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_F$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200 $\mu\text{M}$ DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS 365 DIAS DE EXPOSIÇÃO NAS ECAS DE BARREIRINHAS, ITAQUI, SALINÓPOLIS, UTINGA E VILA DO CONDE .....	103

TABELA 11 –PREDIÇÃO DO TEMPO DE VIDA UTIL DOS REVESTIMENTOS DE RESINA EPÓXI, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH.....	110
TABELA 12 –PERCENTUAL DE DIFERENÇA ENTRE OS CUSTOS DO REVESTIMENTO COM LDH EM COMPARAÇÃO COM O REVESTIMENTO DE REFERENCIA (APENAS COM RESINA EPÓXI) .....	111



## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

$\nabla_m$	–	Gradiente de concentração
ANN	–	Rede neural artificial do inglês <i>artificial neural network</i>
$C_c$	–	Capacitância do revestimento de polímero (F)
$C_{dl}$	–	Capacitância da dupla camada elétrica (F)
$CPE_{dl}$	–	Elemento de fase constante da dupla camada elétrica (F)
$CPE_f$	–	Elemento de fase constante do revestimento (F)
D	–	Coeficiente de difusão
DDDG	–	Medida da severidade do grau de poluição do inglês <i>direct dust distribution gauge</i>
DGEBA	–	Resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A
ECAs	–	Estações de corrosividade ambiental
EIS	–	Espectroscopia de impedância eletroquímica do inglês <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
F	–	Fluxo do fluido
FTIR	–	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do Inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HPIC	–	Técnica de cromatografia de íons de alto desempenho
I	–	Espessura da amostra
LDH	–	Hidroxidos duplos lamelares do inglês <i>Layered double hydroxides</i>
$M_\infty$	–	Valor da absorção do fluido no início da saturação
$M_t$	–	Quantidade de fluido que difundiu em um tempo t
OES	–	Espectroscopia de emissão optica do inglês <i>optical emission spectrometer</i>
OCP	–	Potencial de circuito aberto do inglês <i>open circuit potential</i>
$R_{ct}$	–	Resistência a transferência de carga entre o metal/revestimento ( $\Omega$ )
$R_f$	–	Resistência do filme de revestimento e dos poros ( $\Omega$ )
$R_p$	–	Resistência a polarização metal/revestimento ( $\Omega$ )
$R_{po}$	–	Resistência dos poros do revestimento ( $\Omega$ )
$R_s$ e $R_\Omega$	–	Resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho ( $\Omega$ )
SEM	–	Microscopia eletrônica de varredura do inglês <i>scanning electron microscopy</i>

XRD – Difração de raios X do inglês *X-Ray diffraction*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	20
1.1	ESTRUTURA DO TRABALHO	22
1.2	OBJETIVOS	22
1.2.1	Objetivo Geral	23
1.2.2	Objetivos Específicos	23
1.3	MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	24
1.4	PUBLICAÇÕES RESULTANTES	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	27
2.1	CORROSÃO ATMOSFÉRICA	27
2.2	PROTEÇÃO CONTRA PROCESSOS CORROSIVOS	35
2.2.1	Revestimentos de Barreira	35
2.2.2	Inibidores de Corrosão	38
2.3	REVESTIMENTOS INTELIGENTES	40
2.3.1	Hidróxidos Duplos Lamelares	41
2.3.2	Utilização da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Revestimentos Orgânicos	46
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	49
3.1	MATERIAIS	49
3.1.1	Aço Carbono	49
3.2	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	51
3.2.1	Caracterização Físico-Química dos LDHs	53
3.2.2	Estudo da Cinética dos LDHs	53
3.2.3	Estudo da Inibição da Corrosão com Inibidor e LDH Livres em Solução	53
3.3	ESTUDOS COM REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI	54
3.3.1	Estudo da Permeabilidade de Íons Cloreto no Revestimento de Resina Epóxi	54
3.3.2	Preparo do Revestimento de Resina Epóxi	55
3.3.3	Exposição das Placas em Câmaras de Intemperismo e Atmosfera Natural	57
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DA AGRESSIVIDADE AMBIENTAL	58
3.5	CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E LEVANTAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS DAS REGIÕES ESTUDADAS	61

3.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE ELETROQUÍMICA DO PROCESSO CORROSIVO E DO REVESTIMENTO DE BARREIRA .....	62
3.7	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	64
3.8	MODELO PARA PREDIÇÃO DA VIDA ÚTIL DO REVESTIMENTO EM ANN69	
3.8.1	Preparação dos dados de entrada na ANN .....	70
3.8.2	Normalização dos dados de Entrada.....	71
3.8.3	Desenvolvimento do modelo de ANN .....	71
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>73</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LDH.....	73
4.2	CINÉTICA DOS LDH PARA TROCA IÔNICA E PERMEABILIDADE DO REVESTIMENTO DE RESINA POR ÍONS CLORETO.....	78
4.3	RESULTADOS ELETROQUÍMICOS DA INIBIÇÃO DO PROCESSO CORROSIVO DO NITRITO DE SÓDIO E Zn-Al-NO <sub>2</sub> LIVRE EM SOLUÇÃO.	80
4.4	RESULTADOS DO EFEITO DE BARREIRA DE REVESTIMENTOS EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH DE Zn-Al-NO <sub>2</sub> EXPOSTO EM INTEMPERISMO ARTIFICIAL .....	90
4.5	RESULTADOS DE CAMPO: METEOROLÓGICOS E EXPOSIÇÃO DAS PLACAS.....	99
4.6	RESULTADOS DO MODELO EM REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	104
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>113</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>117</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo e destrutivo de um material, geralmente metálico, causado pela interação química, bioquímica e eletroquímica entre este e o ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (FONTANA, 1987). As perdas econômicas que são atingidas pela corrosão podem ser classificadas em diretas, correspondentes aos custos de substituição de peças ou equipamentos; e as indiretas, relacionadas aos custos da manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, recobrimento, revestimentos). Estudos estimaram que os custos relacionados com a corrosão podem chegar a 3,0% do PIB em países desenvolvidos e em desenvolvimento (FONTANA, 1987; POPOV, 2015).

A corrosão atmosférica espontânea é controlada, primeiro, pelas características do material exposto e, principalmente, pela temperatura, umidade relativa, tempo de superfície úmida, pH do eletrólito e a presença de contaminantes iônicos e gasosos no meio, dentre os quais, pode-se citar os íons cloreto e sulfato, o dióxido de carbono, entre outros (PORTELLA et al., 2012; POPOV, 2015; CERQUEIRA et al., 2012; PORTELLA et al., 2006; SICA et al., 2007; BRAMBILLA et al., 2011; KENNY et al., 2009).

Haja vista que a corrosão é um processo espontâneo, uma estratégia comum para a proteção contra a corrosão em estruturas metálicas consiste na aplicação de proteção a corrosão. As seguintes técnicas podem ser utilizadas (sozinhas ou em conjunto) proteção catódica, anódica, inibidores de corrosão, utilização de revestimentos orgânicos ou inorgânicos e/ou o desenvolvimento de ligas metálicas de maior resistência química. Os revestimentos orgânicos se destacam em relação aos outros processos, pois apresentam vantagens como facilidade de aplicação e de manutenção, maior durabilidade da estrutura metálica, aumentando as resistências à umidade, abrasão, química, entre outras. Essas vantagens são conhecidas como propriedade de barreira. Essa propriedade inibe, o deslocamento de íons até a superfície metálica, atuando como um obstáculo à água e ao oxigênio e assim impedindo que ocorra as reações do processo corrosivo do metal. O que diferencia os revestimentos orgânicos mais eficientes na proteção por barreira é a espessura em que o revestimento é aplicado, o tipo de resina e os pigmentos que compõe a tinta. (SAMADZADEH et al., 2010; ELLIS, 1993; SPENGLER et al., 1997) .

Dentre os revestimentos de barreira e na categoria de tintas, as resinas epoxídicas são comumente utilizadas por possuírem excelentes propriedades, como boa aderência ao substrato, resistências química e mecânica, propriedades dielétricas isolante e estabilidade térmica, quando comparada a outros polímeros (ELLIS, 1993; ZHU et al., 2017).

No entanto, com a exposição à atmosfera, as propriedades química e mecânica dos revestimentos podem ser alteradas (tanto por efeito térmico, quanto por UV pela exposição à radiação solar, causando fendilhamento da proteção), conduzindo à formação de falhas que podem se propagar e expor o substrato metálico. A adição de micro e nanomateriais na matriz do revestimento surge como uma alternativa para ampliar a vida útil destes materiais protetivos e, conseqüentemente, de estruturas metálicas, atuando principalmente na ocorrência desse tipo de falha, por possuírem propriedades estímulo responsivas e/ou regenerativas, capazes de reagir a estímulos internos e externos. (FERREIRA et al., 2012; TEDIM et al., 2012; ZHELUDKEVICH; TEDIM; FERREIRA, 2012).

Os revestimentos considerados como inteligentes (*smart coatings*), compreendem os que possuem micro ou nano reservatórios intercalados em suas lamelas, compostos inibidores do processo de corrosão, e que são liberados a partir de alguma ação das características do meio. Esses materiais, por possuírem propriedades de troca iônica, armazenam os íons agressivos e liberam o inibidor de corrosão, simultaneamente, como comentado anteriormente, por meio de um estímulo como: pH, temperatura, defeito no revestimento, entre outros. Assim, tem-se como exemplos os hidróxidos duplos lamelares (LDH) por serem importantes materiais utilizados como micro e/ou nano reservatórios para a inibição da corrosão, quando estão intercalados com inibidores do processo corrosivo, devido as suas propriedades de troca iônica (TEDIM et al., 2012; TEDIM et al., 2014). O LDH tem como características principais capturar e liberar inibidores como resultado da troca de ânions entre estas espécies e os íons agressivos do meio (FORANO et al., 2006; SERDECHNOVA et al., 2016; RODRIGUEZ et al., 2017).

Os estudos dos LDHs estão consolidados na literatura, ao que diz respeito aos testes laboratoriais e à sua utilização em revestimentos com espessuras menores e de até 50 µm (TEDIM et al., 2016; ALIBAKHSHI et al., 2017; HANG et al., 2012; SU et al., 2020). No entanto, a contribuição científica de verificação de desempenho destes materiais, principalmente, em campo, sob condições naturais e de

intemperismos em locais diferenciados passa a ser importante, inclusive, se deste estudo se consegue ter uma estimativa de sua vida útil sob as condições particularizadas em que se encontram expostos.

Em resumo, no presente trabalho se buscou analisar revestimentos à base de resina epóxi contendo LDH, intercalado com o íon inibidor nitrito, do tipo Zn-Al e verificar o comportamento desses revestimentos quando submetidos a testes de intemperismo natural e artificial, em que os parâmetros como temperatura, umidade do ar, concentrações de íons cloreto e sulfato, condutividade do eletrólito foram considerados. Todos esses parâmetros, juntamente com o valor da resistência do filme de revestimento, obtido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram alimentados em um modelo de redes neurais artificiais (ANN) para estimar o tempo de vida útil desses revestimentos nas subestações de energia elétrica da CELPA e da CEMAR, localizadas na cidade de Belém, Salinópolis, Barcarena no Pará e nas cidades de São Luís e Barreirinhas no Maranhão.

## 1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

A tese está dividida em seis capítulos, sendo o primeiro uma introdução, no qual está descrito a temática da pesquisa, os objetivos, motivação e publicações resultantes.

No segundo capítulo estão representados o estado da arte e os temas da pesquisa como: corrosão atmosférica, inibidores de corrosão, revestimentos orgânicos, nano reservatórios do tipo LDH, os processos de corrosão e a análise pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

No terceiro capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados ao longo da pesquisa.

No quarto capítulo, estão os resultados e as discussões e no Capítulo 5, estão representadas as conclusões relacionadas às metodologias aplicadas e os resultados obtidos. No sexto capítulo estão apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

## 1.2 OBJETIVOS

Neste capítulo estão apresentados os objetivos que foram divididos em geral e específico, conforme apresentado nos itens subsequentes.

### 1.2.1 Objetivo Geral

Investigar o desempenho de proteção de sistemas de pintura de resina epóxi, no aço carbono 1010, e os mecanismos de ação, quando incorporados com micro reservatórios de LDH do tipo Zn-Al-NO<sub>2</sub>, sob multiestressamento de origem ambiental, com estudo de caso na região Amazônica, assim como, a partir do intemperismo artificial, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) sintetizar hidróxidos duplos lamelares (LDHs), contendo nitrito como inibidores de corrosão, para se obter um padrão de comparação aos encontrados comercialmente;
- b) caracterizar os hidróxidos duplos lamelares (LDHs), sintetizados e comerciais quanto à composição e os mecanismos de liberação do inibidor de corrosão;
- c) preparar os revestimentos de resina epóxi incorporados com LDH na superfície do aço carbono 1010;
- d) comparar os LDHs sintetizados e comerciais para obter um sistema mais adequado às condições de campo, levando em consideração a necessidade da aplicação em escala industrial;
- e) avaliar o desempenho dos revestimentos com e sem adição de LDH na matriz epoxídica, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de determinar o sistema mais resistente à corrosão em solução aquosa e sob intemperismo artificial. Neste caso, utilizou-se câmaras de névoa salina e do tipo weather O-meter (que simula os espectros da luz solar, com as condições de secagem e molhagem, simultaneamente), para compreender os efeitos de multiestressamento dos revestimentos e da adição dos LDHs nessas condições;
- f) avaliar o desempenho dos revestimentos com e sem adição de LDH na matriz epoxídica, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância

eletroquímica, EIS, após a exposição em atmosfera natural nas cidades de Salinópolis, Barcarena e Belém no Pará e nas cidades de São Luís e Barreirinhas no Maranhão, para compreender a vida útil em serviço, dos corpos de prova expostos em ambientes naturais da região da Amazônia; e, finalmente,

- g) estimar o tempo de vida útil das placas revestidas, por meio de um modelo em redes neurais artificiais (ANN) com os dados obtidos pela técnica de EIS, e com os parâmetros meteorológicos das cidades de Salinópolis, Barcarena e Belém no Pará e nas cidades de São Luís e Barreirinhas no Maranhão.

### 1.3 MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

A utilização de revestimentos orgânicos, no controle da corrosão, vem sendo o método mais utilizado e econômico para a proteção de superfícies metálicas. No entanto, na revisão da literatura não foram encontrados trabalhos que reportaram a degradação de revestimentos contendo LDH, em relação ao multiestressamento de origem ambiental.

Em função destes fatos, nesta pesquisa científica se teve como proposta de inovação e complementação estudar os mecanismos de proteção de sistemas de pintura como revestimento de resina epóxi, com adição de LDHs, sobre o aço carbono 1010, estando estes expostos ao intemperismo artificial e natural, de forma sazonal, em algumas regiões da Amazônia. Nos locais considerados: Belém, Salinópolis, Barcarena no Pará e São Luís e Barreirinhas no Maranhão, foram observados microclimas particulares e pouco encontrados em outras regiões do Brasil ou países, por apresentar uma alta agressividade ambiental, devida à junção de fatores como: calor e temperaturas anuais médias de 28 °C, umidade relativa do ar elevada média de 80%, tempo de superfície úmida para todas as regiões estudadas estimado em 4000 h/ano, o que é considerado elevado pela norma NBR 14643, elevada incidência de radiação UV (média de 1500 kJ/m<sup>2</sup>) e altas concentrações de agentes agressivos como sulfato e cloreto, estes provenientes de regiões litorâneas e de fontes industriais, situadas próximas dos locais de amostragem, e medidos concomitantemente nesta pesquisa.

## 1.4 PUBLICAÇÕES RESULTANTES

Ao longo da pesquisa, foram apresentados dois trabalhos em congresso, nacional e internacional, um em formato de pôster e outro em formato oral. Foram, também, elaborados dois artigos científicos que foram aceitos para a publicação pela revista *Matéria*. Os artigos resultantes estão listados:

- a) (1) SILVA, A. S.; OLIVEIRA, T. A.; PORTELLA, K. F.; CARRERA, G. T.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Inhibition of Corrosion with Barrier Coating with addition of LDH of NO<sub>2</sub>. Resumo estendido aceito para apresentação de pôster no XVII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SPBMAT. Natal – RN- Brasil, 16 a 20 de setembro de 2018.
- b) (2) SENISKI, A.; OLIVEIRA, T. A.; PORTELLA K. F.; CARRERA, G. T.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Corrosion inhibition of AISI 1010 carbon steel coated with epoxy resin systems with 5% LDH-Zn-Al microcontainers. Trabalho completo aceito para apresentação oral no The European Corrosion Congress – EUROCORR – Sevilha – Espanha, 9 a 13 de setembro de 2019.
- c) (3) SENISKI, A.; OLIVEIRA, T. A.; PORTELLA K. F.; CARRERA, G. T.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Estudo do desempenho do aço carbono AISI 1010 sob o efeito de barreira de revestimento epóxi/HDL-Zn-Al-NO<sub>2</sub>- como inibidor de corrosão, via espectroscopia de impedância eletroquímica. *Revista Matéria*, v. 25, n. 2, p. 1-11, 2020. 10.1590/S1517-707620200002.1060.
- d) (4) SENISKI, A.; FRASSON, R. M.; PORTELLA K. F.; CARRERA, G. T., BRAGANÇA, M. O. G. P. The inhibitory and comparative effects of Zn-Al layered double hydroxide microcontainers intercalated with benzotriazole and nitrite for corrosion protection of AISI 1010 carbon steel. *Revista Matéria*, v. 25, n. 2, p. 1-10, 2020. 10.1590/S1517-707620200002.1064.
- e) (5) SENISKI, A.; SOTILES, A. R.; DIAS, B. G.; VIEIRA, C. H. S.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F. The effect of the anionic exchange and performance of LDH Zn-Al-NO<sub>2</sub>- as corrosion inhibitor, free in solution and in an epoxy coating matrix, in carbon steel. *Surface and Coating Technology* (submetido em fevereiro de 2021)

- f) (6) SENISKI, A.; NEVES, K. J. A.; VIEIRA, C. H. S.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA K. F. Artificial neural network and electrochemical impedance spectroscopy to predict the carbon steel coated with epoxy resin and LDH Zn-Al-NO<sub>2</sub>- useful life, exposed to natural weathering in the equatorial climate, in Brazil North and Northeast regions (em elaboração)



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

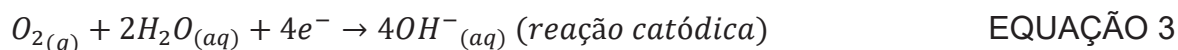
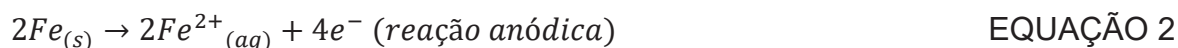
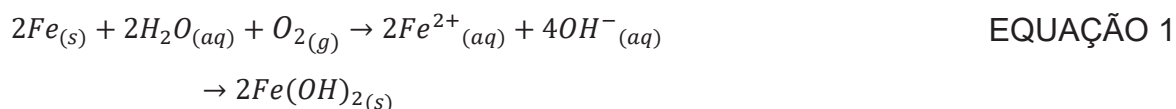
Neste capítulo encontram-se reunidos tópicos da literatura sobre corrosão atmosférica, processo de corrosão do aço carbono, inibidores de corrosão, revestimento de barreira, hidróxidos duplos lamelares e revestimentos inteligentes.

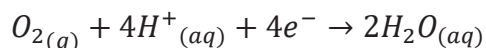
### 2.1 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A corrosão atmosférica é um processo espontâneo e controlado, primeiro, pelas características do material exposto e, principalmente, pela temperatura, umidade relativa, tempo de superfície úmida, pH do eletrólito e a presença de contaminantes iônicos e gasosos, como íons cloreto e sulfato, dióxido de carbono. Na presença desses íons e com umidade relativa do ar superior a 70%, temperatura elevada, com média anual próxima de 28°C, e a deposição de partículas, forma-se um eletrólito na superfície do substrato que propicia os processos de corrosão (POPOV, 2015; PORTELLA et al., 2012).

Segundo Schick (2007 apud PORTELLA et al., 2012), a deposição de partículas que estão presentes na atmosfera cria uma película fina de eletrólito na superfície do metal, permitindo o ataque do tipo eletroquímico. Mesmo, com umidades relativas abaixo de 60%, esse filme pode ser formado. A película é um eletrólito condutor e as reações eletroquímicas que ocorrem a partir da sua formação estão descritas na EQUAÇÃO 1 e na EQUAÇÃO 2 (POPOV, 2015; PORTELLA et al., 2012).

Na EQUAÇÃO 1, a corrosão do ferro é iniciada por meio da sua oxidação (reação anódica) e, na EQUAÇÃO 3, ocorre a reação catódica, em que há a redução do oxigênio. O processo de corrosão do ferro e, conseqüentemente, do aço carbono em presença de água e de oxigênio ocorre, pela oxidação do material, que, perde elétrons, enquanto os átomos de oxigênio recebem estes elétrons e se reduzem. As reações, estão apresentadas entre a Equações de 1 a 4 (FONTANA, 1987).





EQUAÇÃO 4

Na EQUAÇÃO 2, cada átomo de ferro libera dois elétrons, aumentando a valência de 0 para 2. A reação parcial catódica consiste em reduzir o oxigênio nas soluções neutras ou alcalinas (EQUAÇÃO 3) e nas soluções ácidas (EQUAÇÃO 4) (POPOV, 2015; FONTANA, 1987).

Apesar da sua tendência termodinâmica em reagir com o meio, o ferro, e, portanto, o aço carbono está entre os materiais metálicos mais amplamente utilizados. Os aços com baixo teor de carbono são usináveis e soldáveis, e apresentam baixo custo de produção, tornando-se assim um dos metais mais utilizados em equipamentos, perfis estruturais, construção civil, plataformas, plantas de processamento, transporte e armazenamento. Porém, apresentam algumas limitações tais como: baixa temperabilidade, baixa resistência mecânica, baixa resistência ao desgaste em altas temperaturas e baixa resistência a corrosão. Quando essas ligas de aço carbono estão expostas à atmosfera, uma fina camada de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é formada, coberta por uma camada de  $FeOOH$ . O oxigênio presente na atmosfera penetra pela camada externa e oxida a magnetita em óxido férrico hidratado ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$  ou  $FeOOH$ ). A presença de íons  $Fe^{2+}$  no eletrólito inicia a precipitação de vários produtos de corrosão (SOUZA, 1989; POPOV, 2015; FONTANA, 1987).

Os óxidos formados na superfície do ferro ou do aço carbono criam uma camada porosa, permitindo que os íons agressivos penetrem no material, resultando em um ou mais produtos de corrosão. Como consequência, há uma perda de massa do metal. A camada de óxido formada, geralmente, consiste em duas regiões, uma interna, formada de  $FeOOH$  amorfo e magnetita cristalina e a parte externa que consiste em camadas cristalinas de  $\alpha$ - $FeOOH$  (goetita),  $\gamma$ - $FeOOH$  (lepidocrocita),  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  (maghemita), formando, ainda, o  $FeO(OH).nH_2O$  (limonita) e o  $\beta$ - $FeOOH$  (akalganeita) (ANAÏSSI; CARLO; TOSHIO, 2009).

Em resumo, segundo Popov (2015), a corrosão atmosférica do ferro e do aço carbono ocorre em quatro etapas:

1. camadas menos densas e moderadamente protetoras de óxido e hidróxido formadas na superfície durante as primeiras horas;
2. aumento das propriedades de barreira do filme passivo;

3. adsorção de água e inclusão de poluentes corrosivos, formando uma camada de solução eletrolítica na superfície do metal; e
4. processos de transferência de carga, resultando na formação de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e de complexos ferrosos e férricos mistos.

O processo de corrosão pode ser catalisado por íons agressivos, como o cloreto e o sulfato. Os íons cloretos são poluentes encontrados principalmente em ambientes marinhos ou mesmo em fontes industriais, são transportados pelo vento e induzem a corrosão atmosférica, pela sua adsorção na superfície externa do filme passivo, permeando através do filme de óxido e interagindo com o metal. Na presença de cloretos, as camadas externas do filme passivo são deslocadas devido à formação catalítica de  $FeOCl$  (EQUAÇÃO 5) (LI; HIHARA, 2016).



O composto  $FeOCl$ , quando em contato com íons cloreto, se dissocia e forma  $Fe^{3+}$  (EQUAÇÃO 6).

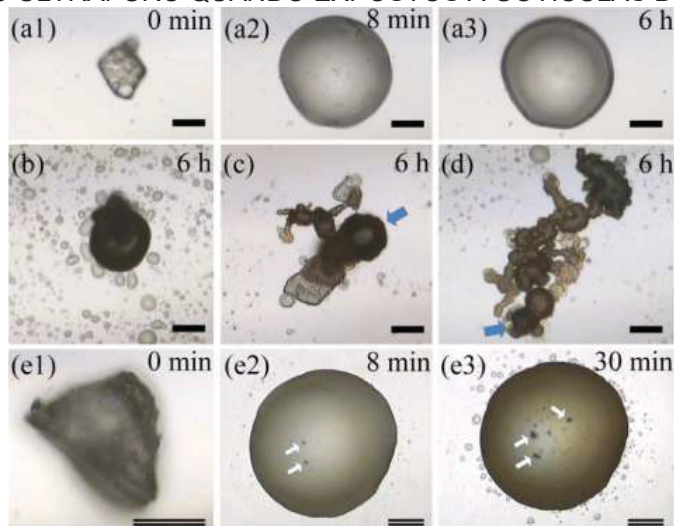


Apesar de haver entendimento no processo corrosivo do aço carbono, quando catalisado pelos íons cloreto, ainda esse processo vem sendo discutido na literatura. No trabalho Li e Hihara (2016) foi simulado um ambiente marinho, a partir de microgotículas de NaCl borrifadas em placas de aço carbono 1018 e ferro ultrapuro, sendo seus resultados comparados, em termos de corrosão, conforme ilustrado na FIGURA 1. Nesta, os códigos a1, a2 e a3 representam esquematicamente as gotículas de solução de NaCl saturada, em superfície de ferro ultrapuro, nos tempos de 0 minutos, 8 minutos e 6 h de exposição do material, respectivamente. Nas letras b, c e d, estão representados os pontos de aglomeração das gotículas de NaCl, em que nas flechas em azul foram destacadas as gotículas originais. Em e1, e2 e e3, estão representadas as superfícies de aço carbono 1018, que em 8 minutos de exposição ao NaCl já, apresentaram pontos de corrosão (setas em branco).

Segundo Li e Hihara (2016), as gotículas representadas na FIGURA 1 possuíam tamanhos médios de 125  $\mu m$ , de diâmetro. Quando grandes gotículas de

NaCl se formam (FIGURA 1 “b”, “c” e “d”) na superfície do ferro ultrapuro, a corrosão é iniciada. Enquanto que, no aço carbono 1018, apenas uma gota de NaCl, já é o suficiente para iniciar a corrosão.

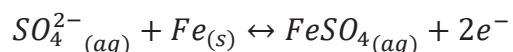
FIGURA 1 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1018 E DO FERRO ULTRAPURO QUANDO EXPOSTOS A GOTÍCULAS DE NaCl



FONTE: LI; HIHARA (2016).

LEGENDA: em a1, a2 e a3 estão representadas, esquematicamente, as gotículas de NaCl em superfície de ferro ultrapuro nos tempos de 0 minutos, 8 minutos e 6 h de exposição do material. Nas letras b, c e d estão representados os pontos de aglomeração das gotículas de NaCl. As flechas em azul representam as gotículas originais; e1, e2 e e3 representam, esquematicamente, uma superfície de aço carbono 1018.

Os íons cloretos não são os únicos poluentes capazes de aumentar a taxa de corrosão de metais. Os íons sulfatos, presentes em aerossóis em regiões litorâneas, urbanas e industriais que provém, principalmente, do ácido sulfúrico encontrado na chuva ácida, também, são catalisadores no processo de dissolução do aço carbono. Arzola, Palomar-Pardavé e Genesca (2003) estudaram a corrosão do aço carbono em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e, segundo os autores, a corrosão do aço pode ocorrer de duas formas, dependendo da concentração de sulfato. Se  $\log [\text{SO}_4^{2-}] < -2,25$  o processo de corrosão termodinamicamente favorável é o descrito na EQUAÇÃO 2, considerando  $\log [\text{SO}_4^{2-}] > -2,25$  a corrosão moderada do aço em meio aquoso ocorrerá pela EQUAÇÃO 7.



EQUAÇÃO 7

Arzola, Palomar-Pardavé e Genesca (2003) sugeriram que o sulfato pode atuar como um agente despolarizante da reação da EQUAÇÃO 2, aumentando a taxa de corrosão quando  $[SO_4^{2-}] > 0,1\%$ . Porém, quando a espécie predominante é o  $FeSO_4$  a taxa de corrosão aumenta significativamente, pois ocorre a perda de massa do metal.

Na atmosfera e em ambientes industriais, devido aos íons sulfato presentes, ocorre a acidificação da água da chuva, e a oxidação de S(IV) para S(VI) ocorre, conforme a reação da EQUAÇÃO 8 (POPOV, 2015).



A oxidação do composto  $SO_2$  é catalisada em pH elevado ou na presença de catalisador Fe (III) ou Mn (II). A água é acidificada, conforme mostrado na EQUAÇÃO 8 (POPOV, 2015).

Dentre os fatores que ocasionam a corrosão espontânea de metais pela influência das condições atmosféricas, as precipitações, a umidade e a temperatura aliadas à radiação solar e à composição química da atmosfera, que pode conter contaminantes como os íons cloreto e sulfato, são os principais fatores responsáveis pelo processo de corrosão atmosférica e podem definir o macroclima de uma região (BRAMBILLA et al., 2011).

Portella et al. (2012) estudaram e investigaram a corrosão atmosférica em materiais metálicos (aço carbono 1020, aço galvanizado, cobre e alumínio) instalados em 7 localidades em Salvador na Bahia. Os locais escolhidos pelos autores, para a exposição das placas, variaram entre regiões de média (C3) e alta agressividade (C4) (TABELA 1), contendo íons cloreto e sulfato, devido à salinidade e os poluentes industriais dos locais.

Ainda, segundo Portella et al. (2012), o aço carbono apresentou uma alta taxa de corrosão em todas as localidades, mesmo, nos ambientes em que a agressividade ambiental foi classificada como média.

TABELA 1 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA

Categoria de Corrosividade	Agressividade
C1	Muito Baixa
C2	Baixa
C3	Média
C4	Alta
C5	Muito alta

FONTE: ABNT – NBR 14643 (2001).

Sica et al. (2007) estudaram a corrosão atmosférica do aço carbono, aço galvanizado, alumínio e cobre expostos na costa norte do Brasil em São Luís-MA. Os autores expuseram os corpos de provas metálicos em quatro estações de corrosão atmosférica (ECAs). Para determinar a agressividade local, foi monitorada a taxa de deposição dos principais poluentes atmosféricos, como os íons cloreto, gases compostos por enxofre, partículas sedimentares e parâmetros meteorológicos.

Segundo Sica et al. (2007), os principais fatores para a alta corrosividade observada, nas regiões estudadas por eles, foi a temperatura média anual de 28 °C e tempo de superfície úmida maior que 45%, assim como a deposição elevada de íons cloreto e sulfato com concentrações aproximadas de 500 e de 18 mg/(m<sup>2</sup>.dia) respectivamente, nos períodos mais secos do ano (julho a dezembro).

Resultados similares, de elevada taxa de corrosão e perda de massa (da ordem de 38 µm/ano), com formação dos produtos do tipo a lepidocrocita e a akaganeita, foram verificados por Surnam et al. (2016), que estudaram a corrosão atmosférica do aço carbono na República de Maurício, ilhas localizadas a cerca de 2000 km da costa sudeste do continente africano, durante um período de 3 anos. O clima das ilhas foi considerado tropical quente, similar ao verificado por Sica et al., (2007) para a região norte de São Luís do Maranhão, com uma temperatura média de 28 °C para o período de dezembro a abril. Essas condições meteorológicas levou a um valor similar de taxa de corrosão, em média 40 µm/ano.

No entanto, diferentes características ambientais, com enfoque também na presença de íons sulfato, podem favorecer a corrosão atmosférica, como demonstrado nos estudos de Castaño et al. (2010). Neste, foi estudada a corrosão atmosférica em regiões da Colômbia, com o objetivo de investigar a influência dos íons cloreto e sulfato no aço carbono 1016, assim como, a evolução da corrosão com o tempo e os produtos de corrosão formados. Para tanto, placas de aço carbono foram expostas durante 14 meses, em seis locais com diferentes características ambientais. Segundo os autores em ambientes de exposição mais agressivos, com concentrações

de íons cloreto e sulfato entre 3 e 60 e 10 e 35 mg/(m<sup>2</sup>.dia), respectivamente, houve uma tendência maior à formação de produtos de corrosão protetivos. Este comportamento, segundo os autores, foi mais evidente em atmosfera contendo concentrações mais elevadas de SO<sub>2</sub> (35 mg/(m<sup>2</sup>.dia)). Em todas as amostras, independentemente do local de exposição, foram encontrados goetita, magnetita e lepidocrocita, sendo, essa última, com maior abundância quando exposta em atmosfera, contendo altas concentrações de íons cloreto (60 mg/ (m<sup>2</sup>. dia)), analogamente ao que também foi constatado por Surnam et al. (2016).

A importância das características ambientais, não somente da presença poluentes, mas principalmente das condições meteorológicas, tal qual o tipo de material exposto foi demonstrado por Cerqueira et al. (2012), que compararam amostras de metais (aço carbono 1020, alumínio, aço galvanizado e cobre) expostas em duas regiões brasileiras com características climáticas diferentes (Pontal do Sul – PR e Costa do Sauipe – BA). Segundo os autores, a ECA de Pontal do Sul foi classificada como clima marinho (C4) e a ECA da Costa do Sauipe foi classificada como atmosfera rural (C1). Ainda, segundo os autores, a ECA de Pontal do Sul foi considerada agressiva para as amostras de aço carbono e alumínio, devido aos íons cloreto presentes na atmosfera. Já, para a ECA da Costa do Sauipe, o metal que apresentou a menor taxa de corrosão média foi o alumínio, enquanto que o aço carbono apresentou uma taxa moderada de corrosão (C2).

Além da influência da temperatura, umidade relativa do ar e presença de poluentes atmosféricos, a incidência e intensidade de raios ultravioleta (UV) também podem interferir na taxa de corrosão do aço carbono. Liu et al. (2019) avaliaram este efeito em amostras expostas no distrito de Nansha na China, local que, segundo os autores, e possuía um clima marinho tropical, com características de temperatura média anual de 23 °C, precipitação de chuva anual de 107 mm, salinidade e intensidade de luz ultravioleta da ordem de 0,68 W/m<sup>2</sup>. Todos esses fatores fizeram com que a corrosividade dessa atmosfera fosse classificada como C5, que é o índice mais elevado de acordo com a norma ABNT-NBR 14643 (2001). Nos testes em laboratório, simulando as condições de campo, os autores, variando a temperatura da câmara de intemperismo de 40 a 60 °C, por simular as superfícies metálicas expostas ao sol em Nansha, além da intensidade de luz UV em 0, 0,35 e 0,68 W/m<sup>2</sup> que são similares às de Nansha à noite, pela manhã e ao meio dia, respectivamente, observaram que na medida em que a intensidade de UV aumentou, a taxa de corrosão



também foi acelerada. Adicionalmente, tal fato aconteceu em virtude da rugosidade da superfície que facilitou na formação de uma camada de óxido mais espessa e, conseqüentemente, mais rugosa. Isso acarretou na aceleração do processo de corrosão, com o surgimento de bolhas e fraturas superficiais. Este processo foi entendido como consequência do efeito fotovoltaico nos produtos de corrosão dos óxidos formados.

Sica et al., (2007), Kenny et al., (2009), Brambilla et al., (2011), Cerqueira et al., (2012), Portella et al., (2012) e Portella et al., (2006) estudaram as condições ambientais brasileiras e a taxa de corrosão de metais em condições de temperatura média anual de 28 °C, alta umidade (aproximadamente 80%), concentrações elevadas de íons cloreto e sulfato que variaram entre 15 e 500 e entre 18 e 35 mg/(m<sup>2</sup>.dia), respectivamente, em locais que foram considerados como de agressividade local alta (C4) e muito alta (C5), segundo os critérios da norma ABNT-NBR 14643 (2001). O aço carbono nesses locais apresentou uma taxa de corrosão elevada, em média 40 µm/ano.

A corrosão se inicia na superfície do metal que se encontra exposto às condições da atmosfera e, segundo Sastri, Ghali e Elboujdaini (2012), afeta três principais fatores, caso não haja medidas de proteção empregadas: a economia, a segurança e os danos ambientais.

O mecanismo da corrosão atmosférica pode ser dividido em macro e microclima. O macroclima contribui diretamente no processo de degradação espontânea de um metal. Já, o microclima é o clima específico que se forma sobre o material sendo composto por: tempo de umedecimento, temperatura da superfície e deposição de contaminantes atmosféricos (íons cloreto, sulfato e particulados) (CERQUEIRA et al., (2012; KENNY et al., 2009; PORTELLA et al., 2012; SICA et al., 2007).

No Brasil, a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estimou que as perdas econômicas diretas e indiretas provocadas pelos processos de corrosão, nas mais diversas áreas totalizam, aproximadamente, US\$ 10 bilhões ao ano. O país não possui uma metodologia desenvolvida para estabelecer os custos da corrosão associados ao setor elétrico. Porém, o Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL, 2019) estimou que os custos se aproximam em US\$ 1 bilhão, ao ano. Ainda, segundo a CEPEL, a aplicação de técnicas adequadas de combate à corrosão tem potencial de gerar uma economia de 20% dos custos anuais. Em razão disso, há a

necessidade de prevenção ou inibição do processo corrosivo, principalmente, em ambientes agressivos citados anteriormente.

## 2.2 PROTEÇÃO CONTRA PROCESSOS CORROSIVOS

Dentre as principais formas de prevenção da corrosão encontram-se a seleção dos materiais, a análise de tempo de vida, proteção catódica, proteção anódica, revestimentos orgânicos e inorgânicos e inibidores de corrosão. Dentre esses métodos destaca-se a utilização de revestimentos orgânicos e de inibidores de corrosão, devido ao baixo custo de aplicação e manutenção comparado a outros métodos (SCHWEITZER, 2006; ELLIS, 1993; SASTRI; GHALI; ELBOUJDAINI (2012).

Os revestimentos orgânicos atuam, principalmente, como uma barreira física (proteção passiva) entre o substrato metálico e o meio agressivo. Esses revestimentos podem, também, servir como uma matriz que contém inibidores de corrosão. Os inibidores são compostos químicos que podem atuar como uma barreira física ou inibindo os processos de reação anódica e catódica de dissolução do metal (HUGHES, 2015; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

### 2.2.1 Revestimentos de Barreira

Os revestimentos de barreira são assim intitulados por atuarem como uma barreira física entre o meio e o substrato metálico, interferindo na velocidade das reações eletroquímicas envolvidas. Estes revestimentos, podem ser orgânicos e inorgânicos e funcionam como filmes protetores do substrato metálico, mantendo a durabilidade dos materiais metálicos e auxiliando no aumento da resistência à umidade, à abrasão, química entre outras. As propriedades de barreira também funcionam inibindo formações de caminhos elétricos preferenciais, gerando uma resistência ao fluxo de cargas iônicas e eletrônicas, impedindo a transferência de carga, que são componentes de uma célula eletroquímica e, conseqüentemente, de processos corrosivos (POPOV, 2015; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

As tintas são frequentemente utilizadas como revestimento de barreira e devem ter duas propriedades fundamentais: ser anticorrosiva e ter uma boa aderência ao substrato metálico. Elas podem ser definidas como uma dispersão que consiste em ligantes, componentes voláteis, pigmentos e aditivos (catalisadores, secadores

etc.). O ligante (polímero ou resina) é o componente que forma a película, adere ao material e mantém os pigmentos e cargas na película sólida. O componente volátil é o solvente e é utilizado para ajustar a viscosidade da formulação, visando facilitar a aplicação. As tintas podem ser divididas em grupos: à base de solvente, à base de água e as tintas em pó (GHOSH, 2006; ZHU et al., 2017).

Segundo Schweitzer (2006), as propriedades físico-químicas, de impermeabilidade, resistência química, resistência à radiação UV e aderência, bem como de flexibilidade e de continuidade do filme das tintas, dependem diretamente da composição e da sua densidade. O revestimento, geralmente utilizado para a prevenção da corrosão é a base de resina epóxi e a sua principal aplicação é para revestimento de superfície. Com a finalidade de revestimentos de barreira ou sistemas de pintura na redução ou controle da ocorrência de processos corrosivos, sua atuação como tal deve ser avaliada, o que pode ser realizado utilizando testes acelerados. Nesses, aumenta-se a incidência de fatores responsáveis pela degradação de revestimentos, como exposição a íons agressivos, incidências de raios ultravioletas, temperatura e umidade do ar, em uma condição laboratorial controlada. Dentre os testes acelerados, encontram-se os ensaios de névoa salina, câmara de SO<sub>2</sub>, testes cíclicos, assim como, imersão das amostras em solução contendo concentração elevadas, na ordem de 5% de NaCl (KIOSIDOU et al., 2018).

Segundo Kiosidou et al. (2018), os resultados obtidos em câmara de névoa salina podem ser comparados com a exposição atmosférica em ambientes subtropicais. Ainda, segundo os autores, as amostras metálicas revestidas podem ser expostas sem e com defeito. O segundo cenário proporciona visualizar a habilidade anticorrosiva do sistema de pintura quando há uma falha, que durante a vida útil de revestimentos é comum ocorrer, pois as propriedades mecânicas podem ser alteradas, as quais conduzem à formação de microfissuras, empolamento e delaminação que podem propagar e expor o substrato metálico (SAMADZADEH et al., 2010; LEAL et al., 2018; KIOSIDOU et al., 2018).

Em conjunto com os testes acelerados, podem ser realizados ensaios eletroquímicos que permitem medir e estudar os processos corrosivos, assim como, a resistência do revestimento ao desgaste químico e físico (KIOSIDOU et al., 2018).

Segundo Schweitzer (2006), o primeiro passo para selecionar um sistema de pintura adequado para a proteção contra a corrosão é determinar o ambiente ao redor. Quando a exposição dos materiais for externa e tiver contato com agentes agressivos,

assim como o sol e a umidade do ar elevada, são empregados sistemas de pinturas multicamadas. Um esquema comum desse sistema está apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE PINTURA MULTICAMADA APLICADA SOBRE UM SUBSTRATO METÁLICO: PRIMER, CAMADA INTERMEDIÁRIA E ACABAMENTO

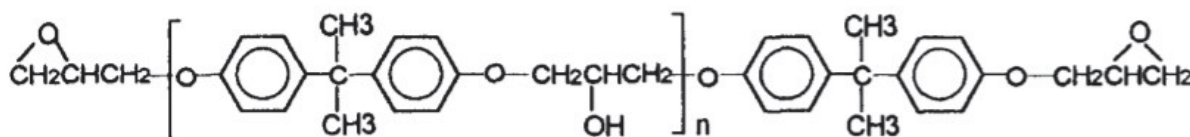


FONTE: Adaptado de SCHWEITZER (2006).

Quando as estruturas metálicas estão expostas a ambientes externos a espessura indicada do primer é de 75 a 150  $\mu\text{m}$ . Se o substrato metálico selecionado for o aço carbono, por apresentar maior suscetibilidade a corrosão, recomenda-se a utilização de uma espessura de primer, de pelo menos, 100 a 150  $\mu\text{m}$ , quando a tinta de recobrimento for a resina epóxi (ELLIS, 1993; SCHWEITZER, 2006).

Comparada a outras tintas orgânicas, a resina epóxi, especificamente, a bisfenol A, apresenta alta resistência à corrosão. Ela é derivada do diglicidil éter de bisfenol A, conforme a fórmula química apresentada na FIGURA 3, e oferece benefícios como uma resistência termomecânica, bom desempenho com soluções alcalinas e melhor resistência a hidrólise quando comparada com outras resinas. Essa resina, segundo Schweitzer (2006), é muito utilizada, pois é versátil e possui um baixo custo.

FIGURA 3 – FÓRMULA QUÍMICA DA RESINA EPÓXI DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A (DGEBA)



FONTE: LI et al. (1997a).

A resina epóxi possui dois ou mais grupos epóxi, capazes de reagirem com outros grupos funcionais, os endurecedores. Um dos endurecedores mais aplicados são amínicos. Quando o endurecedor é adicionado à resina epóxi, um polímero termo fixo é formado. O mecanismo de cura da resina, sugerido por Fischer (1960), ocorre pela homopolimerização do grupo epóxido, as aminas, nesse caso, são utilizadas como iniciadores ácidos de Lewis. Na primeira etapa da reação a amina terciária ataca o

carbono menos impedido do anel epóxido e forma um “zwitterion” (forma em que tanto o amino protonado quanto o carboxilato estão presentes). Na segunda etapa, o zwitterion reage com o epóxido formando um novo ânion, ocorrendo a polimerização pelo ataque do íon alcóxido do grupo epóxido (FISCHER, 1960; TANAKA; KAKIUCHI, 1963; LI et al., 1997a).

No estudo, de Yashiro (1999), o autor demonstrou que o zwitterion formado na primeira etapa, também, reage efetivamente com o grupo epóxido da segunda etapa, ocorrendo a polimerização pelo ataque do íon alcóxido do grupo epóxido (YASHIRO 1999; LI et al., 1997a; LI et al., 1997b).

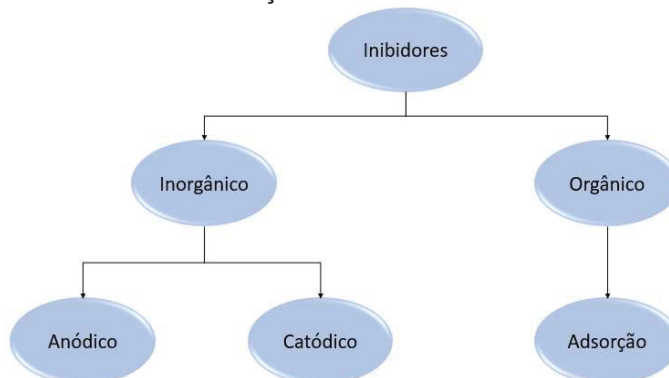
Na literatura encontram-se pesquisas em que placas metálicas revestidas com resina epóxi foram expostas a atmosfera natural agressiva. Portella et al. (2006), estudaram o desempenho físico-químico de metais revestidos. Foram expostas placas metálicas com revestimento e sem revestimentos na região de Manaus por, aproximadamente, 350 dias, e, segundo os autores, o melhor revestimento (dentre os estudados) para o aço carbono 1010 foi o de resina epóxi rico em zinco, com acabamento de poliuretano acrílico e com espessura, de revestimento de, aproximadamente, 160 µm. Os autores concluíram que em, aproximadamente, 1 ano de exposição as placas revestidas ainda não apresentaram corrosão, em relação às placas sem revestimento.

Por possuir uma boa propriedade anticorrosiva, a resina epóxi pode ser utilizada nas mais variadas atividades e um procedimento comum, para melhorar o desempenho na proteção contra a corrosão, principalmente, quando expostos a ambientes agressivos, é introduzir inibidores de corrosão na matriz do revestimento. Porém, algumas reações indesejadas entre o inibidor e o revestimento podem ocorrer, podendo desativar as moléculas inibidoras e degradar as propriedades do revestimento (ZHELUDKEVICH et al., 2007; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; LEAL et al., 2018; YEGANEH et al., 2019).

### 2.2.2 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que reduzem ou evitam a ocorrência deste tipo de deterioração em metais expostos a ambientes agressivos. Os inibidores podem ser classificados de acordo com as suas matrizes químicas e forma de atuação, conforme esquema apresentado na FIGURA 4 (POPOV, 2015).

FIGURA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

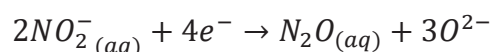


FONTE: Adaptado de POPOV (2015).

Os inibidores podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos. Dentre os inorgânicos, destacam-se os inibidores anódicos. Esses inibidores são passivantes, pois formam ou facilitam a formação de um filme protetor passivante que inibe as reações de oxidação e dissolução do metal e, geralmente, são eficientes em pH entre 6,6 e 10,5. Esses inibidores são oxianions, como os cromatos, molibdênio, tungstênio e o nitrito (DARIVA; GALIO, 2014; SASTRI, 2011).

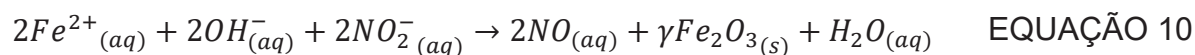
Dentre os tipos de inibidores anódicos, Lee, Kim e Kim (2012) investigaram o efeito do inibidor de corrosão nitrito de sódio, aplicado no aço carbono, simulando tubulações de água potável com pH 7,2. Os autores estudaram as propriedades da corrosão, quanto a morfologia dos óxidos formados e o mecanismo da corrosão, alterando a concentração do inibidor de 50 a 400 ppm de nitrito. Segundo os autores, o nitrito é um agente oxidante, que permitiu a formação de uma fina camada de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que agiu como uma barreira protetora efetiva na prevenção da corrosão.

Segundo os autores, o nitrito se reduz e se adsorve na superfície do metal, liberando  $\text{O}^{2-}$  (EQUAÇÃO 9).



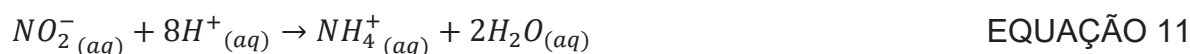
EQUAÇÃO 9

Em soluções neutras e básicas, esses íons de  $\text{O}^{2-}$  interagem com os íons de Fe (III), produzindo e facilitando a formação do filme passivo, como representado na EQUAÇÃO 10.



Os autores concluíram que as concentrações ideais para a inibição da corrosão do aço carbono, nas condições estudadas, foram de 100 e 200 ppm e que a concentração de 50 ppm de nitrito, não foi suficiente para que houvesse inibição do processo corrosivo (LEE; KIM; KIM, 2012).

No estudo de Refaey et al. (2000), os autores, também, utilizaram nitrito como inibidor de corrosão de superfícies metálicas, em solução com cloreto de sódio. Segundo os autores, o efeito inibitório aumentou com a concentração dos ânions inibidores, porém, houve uma concentração crítica para ser avaliada de acordo com o metal e a agressividade do meio. Ainda, segundo os autores, a eficiência do nitrito em inibir a corrosão por *pitting* esteve relacionada com a sua redução eletroquímica para a formação do  $NH_4^+$  durante a reação de dissolução do metal, como representado na EQUAÇÃO 11.



No caso considerado, observou-se que oxigênio residual oxidou o ferro da superfície metálica, formando um filme passivo ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ). Quando a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é oxidada ocorre a formação de dois óxidos  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  e  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Quando formada a fase alfa, a superfície do óxido apresenta tendência a maior formação de micro trincas, pois essa fase é pouco aderente e compacta. Por outro lado, a fase gama é mais aderente e compacta. Porém é metaestável e se converte em fase alfa em temperaturas elevadas. Ainda, segundo Refaey et al. (2000) foi observado que os íons  $NO_2^-$ , também se adsorveram na superfície do óxido formado e deslocaram os íons cloreto dos sítios (que penetram preferencialmente pelo filme passivo) aumentando a resistência a corrosão por *pitting* (REFAEY et al., 2000).

## 2.3 REVESTIMENTOS INTELIGENTES

Os revestimentos anticorrosivos existentes atualmente, atingem um tempo médio de duração entre 5 a 15 anos. O envelhecimento do polímero (dependendo da agressividade local), juntamente com impactos mecânicos interrompem a ação de barreira do revestimento. Como desafio, tem sido desenvolvidos estudos de novas



tecnologias, com o objetivo de proporcionar revestimentos anticorrosivos eficazes a longo prazo, dentre os quais destaca-se os revestimentos inteligentes (HABIB et al., 2020; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2012; SCHWEITZER, 2006).

Os revestimentos inteligentes respondem a estímulos intrínsecos ou extrínsecos, como mudança no pH com a penetração de eletrólito e íons agressivos, assim como o aumento da temperatura, ocorrência de fissura ou aparecimento de defeitos no revestimento. Alguns dos estudos mais desenvolvidos nesta área, diz respeito ao estímulo ocorrente devido a incorporação de materiais, como nano e micro reservatórios, que possuem um agente encapsulado em seu interior. Esses nano reservatórios são carreadores de íons, que com o estímulo liberam os agentes inibidores de corrosão e como consequência prolongam a vida útil das superfícies metálicas. Dentre esses nano e micro reservatórios, os LDHs vêm sendo utilizados, pois funcionam como armadilhas para os íons agressivos e, paralelamente, liberam o inibidor de corrosão intercalado em suas lamelas (MONTEMOR 2014; TEDIM et al., 2012; SAMADZADEH et al., 2010).

### 2.3.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

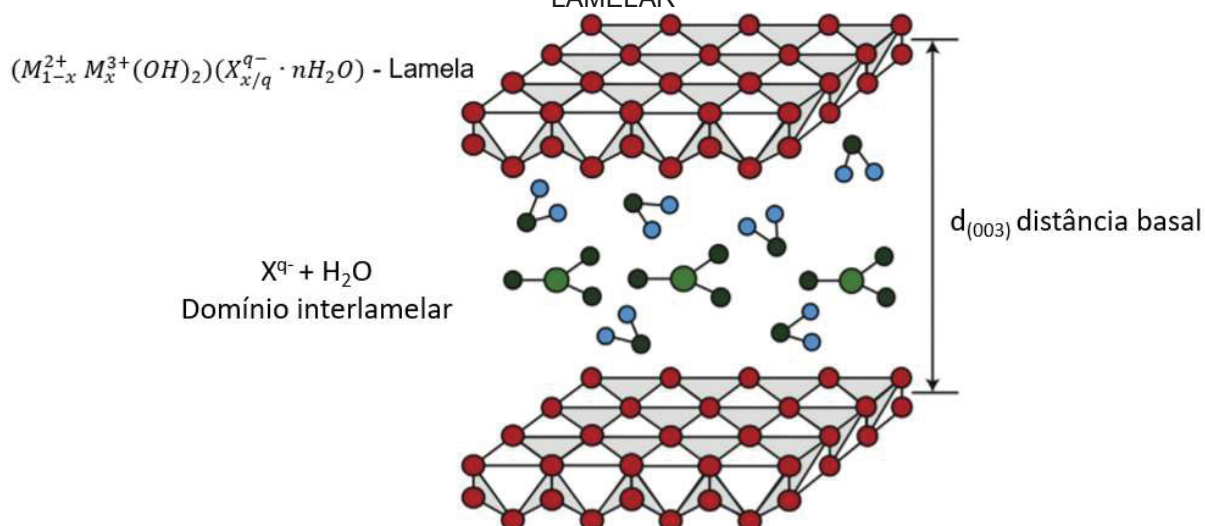
Os hidróxidos duplos lamelares (*layered double hydroxides* – LDH) são compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas e são permutadores de ânions. Estruturalmente, os LDHs consistem em lamelas de hidróxidos de metais com cargas positivas separadas por ânions e moléculas de água. A sua estrutura é semelhante à estrutura da brucita ( $Mg(OH)_2$ ) e podem ser representados pela fórmula geral presente na EQUAÇÃO 12 (XU et al., 2018; FORANO et al., 2006; TANG et al., 2019; ALIBAKHSHI et al., 2017).



Em que,  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , são respectivamente um metal divalente, como Mg, Zn, Co e Ca, e um metal trivalente, como Al, Fe, Ga e Cr que formam as lamelas do LDH. A camada interlamelar é representada por  $X^{q-}$ , um ânion com valência  $n$  e,  $x$  definido como  $[M_{III}]/([M_{III}]+[M_{II}])$  (FORANO et al., 2006).

Na FIGURA 5, está representado um desenho esquemático, da estrutura de um composto do tipo lamelar. Nas lamelas encontram-se cátions di e trivalentes e no domínio interlamelar, os ânions de alguma espécie química, como carbonato, nitrato, nitrito, entre outros.

FIGURA 5 – DESENHO ESQUEMÁTICO SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM COMPOSTO LAMELAR



FONTE: adaptado de YANG et al. (2013).

Os LDHs são geralmente adicionados em uma matriz polimérica e aplicados em metais na forma de revestimento protetivo anticorrosivo. Esses revestimentos são chamados de revestimentos inteligentes, pois são funcionais e respondem a estímulos gerados por eventos intrínsecos ou extrínsecos (COTTING; AOKI, 2016).

Vários materiais podem ser intercalados entre as lamelas do LDH, visando melhorias da eficiência de longo prazo, da estabilização contra a degradação ambiental, facilidade ao manuseio e da manutenção dos produtos de degradação (SAMADZADEH et al., 2010).

O papel principal do LDH é o armazenamento e a liberação de inibidores “sob demanda”, como resultado da troca de ânions entre as espécies inibidoras e os ânions de íons agressivos de uma solução eletrolítica. Paralelamente, à liberação do inibidor, uma quantidade equivalente de íons agressivos, nocivos, é absorvida pelo LDH (TEDIM et al., 2012).

Esses LDHs possuem duas funções: atuam protegendo o meio, capturando os íons agressivos e liberando o inibidor de corrosão que fornece uma proteção ativa ao metal. A troca aniônica ocorre e envolve a capacidade dos ânions em estabilizar

as lamelas. A ordem crescente de estabilização de alguns ânions inorgânicos é:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  (MIYATA, 1983).

O nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), na ordem de estabilização, fica entre os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , assim a troca aniônica é facilitada quando o LDH entra em contato com íons agressivos, como o Cl. Geralmente, para obter um LDH intercalado com inibidor de corrosão, adiciona-se um LDH precursor (normalmente intercalado com íons  $\text{NO}_3^-$ ) em solução concentrada com o ânion de interesse. Nesse método, o ânion trocado deve ter a maior capacidade de estabilizar a lamela (com maior probabilidade de intercalação) ou estar em uma proporção maior que o ânion precursor do LDH (BENÍCIO et al., 2015; NEWMAN; JONES, 1998).

As células unitárias dos LDHs, são simétricas e hexagonais, com exceção da razão molar  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=1$ . Os LDHs são, normalmente, caracterizados pela técnica de difração de raios-X, à pó. Como resultados, podem ser observados padrões típicos, de compostos lamelares, nos planos de difração. Uma célula unitária contém três camadas de hidróxido, portanto, cada terceira camada representa uma repetição da célula unitária. Segundo Occelli e Robson (1992, p.122) os planos basais (00l) estão relacionados com o empilhamento das lamelas, as reflexões (hk0) estão relacionadas à organização da estrutura no interior da lamela e as reflexões (0kl) estão relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação a outra.

A distância basal dos compostos LDH pode ser calculada pela EQUAÇÃO 13, da Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

EQUAÇÃO 13

Na EQUAÇÃO 13,  $\lambda$ , é o comprimento de onda da radiação da fonte utilizada; d, é o espaçamento basal; e,  $\theta$ , o ângulo de difração (BUCHHEIT et al., 2003; BENÍCIO et al., 2015; OCCELLI; ROBSON, 1992). A espessura da lamela de um LDH foi estimada por Velu et al. (1997), em 4,77 Å. Assim, com a espessura da lamela e com a lei de Bragg é possível estimar o espaço interlamelar e, conseqüentemente, indicar o íon intercalado no LDH.

Os LDHs mais estudados na inibição à corrosão são do tipo Mg-Al ou Zn-Al- $X^n$ . Em que o magnésio e ou zinco e alumínio se encontram nas lamelas e  $X^n$  representam um ânion com valência n (TEDIM et al., 2012).

Karami et al. (2019a), estudaram o estado de cura de sistemas de resina epóxi com adição de LDHs de Mg-Al- $CO_3$ . Os autores concluíram que a incorporação do LDH levou a uma redução da temperatura do calor de cura devido ao efeito de impedimento das lamelas, em interagir com a matriz epoxídica, decorrente da intercalação do íon carbonato, que pela ordem é o íon que melhor estabiliza as lamelas do LDH.

Outros estudos conduzidos pelo mesmo grupo (Karami et al. (2019b), foram efetuados com LDHs de Zn-Al- $NO_3$  em resina epóxi, sendo concluído que este auxiliou na cura catalisada à base de amina, pois o  $Zn^{2+}$ , presente nas lamelas, proporcionou uma maior abertura do anel, da cadeia epoxídica, elevando a temperatura e aumentando a eficiência da cura da resina, quando comparada a uma amostra de referência sem adição de LDH. Como o íon intercalado foi o nitrato, isso permitiu que as lamelas do LDH interagissem com a cadeia epoxídica e o  $Zn^{2+}$  funcionou como um ácido de Lewis sendo um agente promotor da reação de cura.

LDHs de Mg-Al- $VO_3$  e Zn-Al- $VO_3$  foram testados na prevenção à corrosão da liga de alumínio AA2024, revestidos de uma matriz polimérica por Zheludkevich et al. (2010). Para realizar a análise da eficiência desses compostos, os autores utilizaram a técnica de EIS. De acordo com os autores, ambos os LDHs estudados (Mg-Al e Zn-Al) conferiram efeitos anticorrosivos, porém, o Zn-Al apresentou os melhores resultados, que segundo os autores podem ser devidos a uma ação sinérgica entre os íons de vanádio e o  $Zn^{2+}$  da lamela do LDH. Ainda, segundo os autores, as matrizes de revestimentos, contendo LDH, proporcionaram um efeito de inibição da corrosão, atribuindo propriedades de proteção superiores, comparadas com os íons cromato.

Alibakhshi et al. (2017) também estudaram LDHs de Zn-Al, porém intercalados com nitrato ( $Zn-Al-NO_3^-$ ) e fosfato ( $Zn-Al-PO_4^{3-}$ ), comparativamente entre si. Esses LDHs foram incorporados em uma matriz epoxídica e aplicados em aço com baixo teor de carbono. Os autores também utilizaram a técnica de EIS para avaliar a influência da adição de nano reservatórios de LDHs e no desempenho ativo de proteção contra a corrosão. As amostras foram expostas a uma solução de 3,5% de cloreto de sódio.

Os revestimentos, contendo os LDHs, foram comparados com um revestimento “branco” que consistia apenas de resina epóxi. Segundo Alibakhshi et al., (2017), o LDH de fosfato foi o que melhor apresentou resultado anticorrosivo, pois resultou na formação de uma película inibidora nas áreas em que foram provocados defeitos artificiais no revestimento, retardando o processo corrosivo do aço com baixo teor de carbono.

Em analogia ao verificado por Alibakhshi et al. (2017), outros autores, como Su et al. (2020), Tian et al. (2019), Xu et al. (2018) e Xu et al. (2017) estudaram o efeito do nitrito como inibidor de corrosão quando intercalado em LDH.

Su et al. (2020) sintetizaram e estudaram o processo de liberação de íons nitrito do LDH Mg-Al-NO<sub>2</sub> e avaliaram o comportamento da barreira formada pelo filme de resina pela técnica de EIS, com adição de LDH Mg-Al-NO<sub>2</sub> e LDH Mg-Al-CO<sub>3</sub>, comparando os efeitos com o revestimento sem LDH. Os autores concluíram que após 50 dias de exposição a solução de 3,5% de NaCl o revestimento contendo LDH Mg-Al-NO<sub>2</sub> apresentou resultado de impedância (EIS), de pelo menos duas décadas, maior de magnitude do que as comparadas com as outras amostras, o que significou uma melhor eficiência do efeito de barreira, na amostra contendo LDH, e consequentemente proporcionando um aumento da resistência a corrosão do metal.

Tian et al. (2019) e Xu et al. (2018) estudaram o efeito de troca iônica de LDH intercalado com NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para a proteção de barras de aço de concreto armado. Tian et al. (2019) fizeram testes com as barras em imersão em solução contendo NaCl. Para os autores, o LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub>, comparado com o NaNO<sub>2</sub>, apresentou um melhor desempenho, devido a sua liberação sob demanda de nitrito.

A remoção de cloretos e a inibição da corrosão do LDH de Mg-Al-NO<sub>2</sub> e Mg-Al-NO<sub>3</sub> no aço também foram avaliadas por Xu et al. (2018). Os autores concluíram que o LDH-NO<sub>2</sub> apresentou melhor resultado de troca iônica com os íons cloreto, apresentando, assim, um melhor resultado anticorrosivo, devido à dupla função do LDH em liberar o inibidor de corrosão e intercalar o íon cloreto presente na solução.

A absorção de íons cloreto de LDH de Mg-Al-NO<sub>3</sub>, Mg-Al-NO<sub>2</sub> e Mg-Al intercalado com *p*-aminobenzoato é outro efeito associado a tais materiais, que foram estudados por Xu et al. (2017). De acordo com as pesquisas efetuadas, concluiu-se que o Mg-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obteve uma absorção máxima de íons cloreto de 2,853 mmol/g, um pouco maior que o Mg-Al-NO<sub>2</sub> (resultado não apresentado pelos autores). Já, o LDH intercalado com o *p*-aminobenzoato apresentou uma absorção máxima de cloreto de

1,535 mmol/g. Segundo os autores, a razão para este resultado ainda não está conhecida. Entretanto, o *p*-aminobenzoato pode ter tornando o LDH mais estável devido a uma interação entre o composto amino e os metais presentes nas lamelas.

Embora tenham sido verificados e relatados nesta revisão bibliográfica pesquisas realizadas com LDHs em relação ao seu desempenho como inibidores do processo corrosivo, em condições controladas (laboratoriais), aplicação em campo de placas de aço carbono revestidas com resina epóxi incorporadas com LDH ainda não foram amplamente abordadas pela literatura, nem o comportamento desses materiais frente a uma série de contaminantes e estímulos químicos, físicos e mecânicos encontrados na atmosfera simultâneos.

### 2.3.2 Utilização da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Revestimentos Orgânicos

Na avaliação de um revestimento, a verificação de suas propriedades de barreira é de fundamental interesse, haja vista, que essa propriedade é a que impede o início das reações dos processos corrosivos. A principal técnica eletroquímica utilizada na investigação da eficiência de revestimentos de barreira é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), pois ela pode ser utilizada, tanto para o estudo da evolução da corrosão quanto para o efeito de barreira que os revestimentos orgânicos proporcionam na superfície metálica (TEDIM et al., 2012; FREIRE et al., 2012; ZHELUDKEVICH et al., 2010; SAMADZADEH et al., 2010).

Brasher e Kingsbury (1954), Walter (1986), Bacon, Smith e Rugg (1948), Mansfeld (1995) e Mayne (1973) foram os pioneiros na utilização de técnicas eletroquímicas para avaliar a resistência de revestimentos orgânicos. Mayne (1973) foi o primeiro a utilizar a técnica de EIS em revestimentos orgânicos e mostrou que a corrosão ocorreu por um mecanismo eletroquímico entre o ânodo e o cátodo em diferentes locais do revestimento. O autor demonstrou que os filmes de tintas apresentaram dois tipos de áreas (I e D), as quais foram observadas quando o revestimento estava submerso em um eletrólito por um curto período de tempo. Quando a área apresentava uma condutividade inversamente proporcional à do eletrólito, foi denominada de I. Por outro lado, nas regiões D, a condutividade era proporcional à da solução, ou seja, com condução direta de corrente e, segundo o

autor, é nessa região que a corrosão ocorreu preferencialmente, pois apresentava baixa resistência e alta condutividade (MAYNE, 1973).

Da mesma forma, Deflorian et al. (1999) utilizaram a técnica de EIS para determinar a capacitância do revestimento de fluoropolímero, epóxi e acrílico. Com os dados de capacitância foi possível avaliar a absorção de água, pois a difusão de água pode modificar a constante dielétrica do polímero, mesmo se presente em quantidades muito pequenas. Além disso, segundo Deflorian et al. (1999), a capacitância do revestimento é um parâmetro fácil de medir, mesmo em casos de sistemas de alta impedância (alta espessura de revestimento).

Por outro lado, Nasibi et al. (2013) utilizaram os dados de EIS, para prever a eficiência do inibidor de corrosão: extrato de *Carthamus tinctorius* (Safflower) para o aço carbono. A capacitância da dupla camada elétrica, obtidas a partir da técnica de EIS, e as correntes de polarização, obtidas pela técnica de resistência a polarização linear mostraram que o inibidor de corrosão atuou alterando a energia de ativação da reação de dissolução do metal, bloqueando a superfície do aço carbono.

Já, Calegari et al. (2020) e Leal et al. (2018), utilizaram a técnica de EIS para avaliar o efeito de agentes anticorrosivo intercalado em nano cápsulas, a importância do sistema de encapsulação e para analisar o sistema de proteção de revestimentos aditivados com esses materiais na superfície do aço carbono. Para ambos os estudos os resultados obtidos pela técnica de EIS evidenciou que a adição das nano cápsulas não interferiu no efeito de barreira do revestimento. A técnica permitiu, também, verificar a atuação do inibidor de corrosão encapsulado.

O grupo de pesquisa de Tedim utilizou a técnica de EIS para avaliar a adição de LDH em revestimentos orgânicos, com o objetivo de melhorar a capacidade de proteção de ligas de alumínio (TEDIM et al., 2014; TEDIM et al., 2016). No trabalho de Tedim et al. (2016), os autores utilizaram LDH de Zn-Al-NO<sub>3</sub> e Zn-Al-VO<sub>x</sub> em matriz epoxídica. Por meio da técnica de EIS obtiveram o valor de  $R_{ct}$  (resistência a transferência de carga), parâmetro relacionado a classificação da resistência a corrosão, pois é inversamente proporcional a taxa de corrosão. Ainda, segundo Tedim et al. (2016), com a adição dos LDH na matriz epoxídica o valor de  $R_{ct}$  foi maior em pelo menos duas ordens de magnitude que o substrato não revestido.

Em contrapartida, Zhao et al. (2007) e Xu et al. (2013) utilizaram os dados de EIS, em modelo de redes neurais artificiais (ANN), para investigar o comportamento de revestimentos orgânicos, avaliar a performance protetiva desses revestimentos e



investigar as características dos dados de EIS quando existia falhas no revestimento e em períodos de molhagem e secagem. Os resultados indicaram que a ANN previu os resultados de EIS apresentando resultados precisos e confiáveis. Os autores, ainda, concluíram que a degradação do revestimento ocorre em três estágios: (i) penetração de eletrólito no revestimento; (ii) início do processo corrosivo com o eletrólito atingindo a superfície do metal e (iii) expansão da corrosão resultando em delaminação do revestimento.

A predição da vida útil e da taxa de corrosão de metais expostos a atmosfera, já foi reportada na literatura. Porém alguns desses modelos foram, geralmente, uma regressão estatística que ajustam funções matemáticas específicas aos dados fornecidos, minimizando a soma do quadrado das diferenças entre as medidas e a função de estimativa (FELIU; MORCILLO; FELIU JR., 1993; KENNY et al., 2009).

Assim, com base na revisão bibliográfica apresentada, nesse trabalho a técnica de EIS foi utilizada para analisar o efeito de barreira de revestimentos de resina epóxi com e sem a adição de 5% (m/m) de LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub>, assim como avaliar o perfil do processo corrosivo quando esse material foi disperso em solução de NaCl. Os dados de EIS foram, também, utilizados para prever o tempo de vida útil, dos revestimentos de resina epóxi e resina epóxi com adição de LDH, utilizando um modelo de ANN, quando esses materiais foram expostos ao intemperismo natural na região norte e nordeste do Brasil.

### 3 METODOLOGIA

O estudo dos revestimentos de barreira com e sem incorporação de LDH na resina epóxi iniciou pela compra de LDH comercial de Zn-Al-NO<sub>2</sub> e pela síntese desse material em laboratório, seguida da caracterização. Posteriormente, foram feitos ensaios de cinética de troca iônica dos LDH livre em solução contendo NaCl. Os LDHs foram testados quanto a sua eficiência em proteção contra corrosão do aço carbono 1010 quando livres em solução agressiva e comparados com o inibidor nitrito de sódio.

Os LDHs foram também, incorporados na resina epóxi para analisar o fluxo de íons cloreto que permearam através do revestimento. Por último, foram incorporados em resina epóxi para a aplicação do revestimento nas placas de aço carbono que foram expostas a solução agressiva, câmara de nevoa salina, de sulfato, weather O-meter e em campo. Na FIGURA 6 está representado um esquema resumido da metodologia.

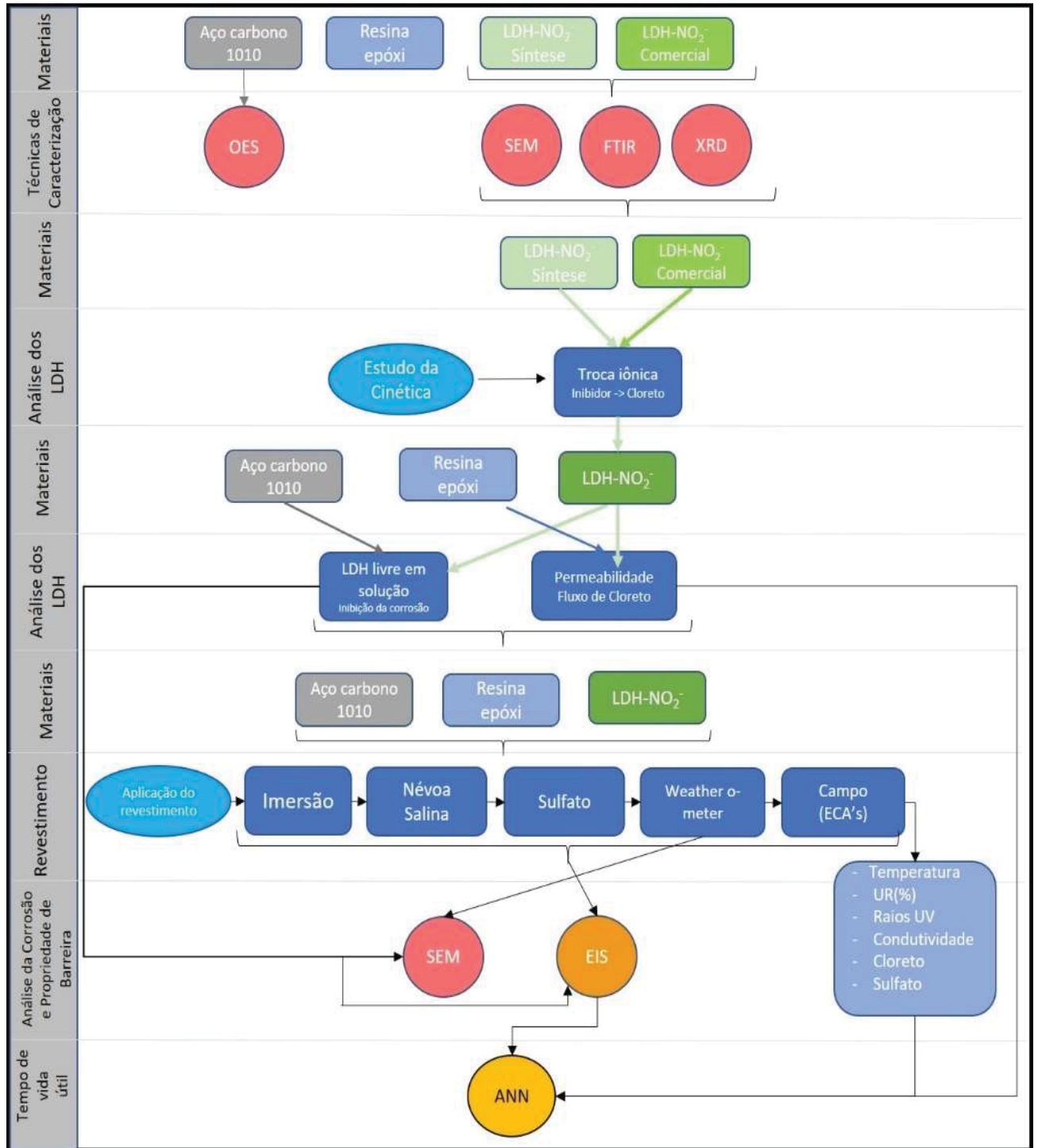
#### 3.1 MATERIAIS

O estudo iniciou pela avaliação dos materiais empregados na pesquisa, bem como na sua caracterização.

##### 3.1.1 Aço Carbono

As amostras de aço AISI 1010 utilizadas foram obtidas na forma de placas, nas dimensões (100x150) mm (FIGURA 7). Para a obtenção da composição química, foi utilizada a técnica de espectroscopia de emissão óptica (OES) e o resultado está representado na TABELA 2, estando de acordo com os requisitos da AISI 1010 e ABNT 1010 para aço carbono.

FIGURA 6 – ESQUEMA RESUMIDO DAS ETAPAS UTILIZADAS NA METODOLOGIA



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 7 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DE UMA DAS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO AISI 1010, NAS DIMENSÕES (100x150) mm



FONTE: A autora (2021).

TABELA 2 – RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CARBONO AISI 1010

Elemento químico	carbono	silício	manganês	fósforo	enxofre
Teor em % ou g/100 g	0,10	0,02	0,42	0,012	0,004

FONTE: A autora (2021).

Antes de aplicar os revestimentos, as placas de aço carbono foram jateadas, com óxido de alumínio, lavadas, secas e desengorduradas com acetona e álcool para retirar a umidade restante, conforme NBR 6210 (ABNT, 1982).

### 3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

O LDH utilizado neste trabalho foi adquirido comercialmente e de forma comparativa, sintetizados em laboratório. O LDH comercial foi do tipo Zn-Al-NO<sub>2</sub>, sendo fornecidos em forma de pó.

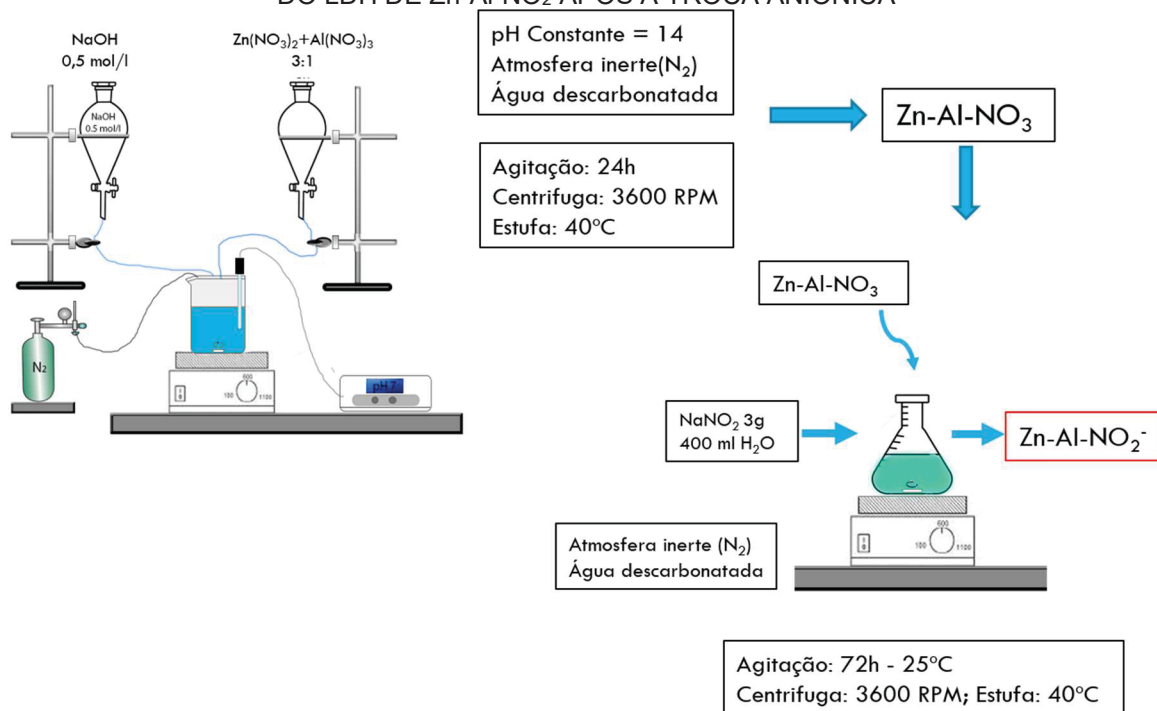
A síntese do LDH foi baseada nos estudos de Salak et al. (2013), Serdechnova et al. (2016), Tian et al. (2019) e Xu et al. (2017). O LDH sintetizado em laboratório foi obtido por meio de um LDH precursor de Zn-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante (pH 14). Para tanto, foram preparadas duas soluções (A e B), na qual a solução A continha uma mistura com razão molar de 3:1 de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em água destilada e descarbonatada. A solução B foi preparada, dissolvendo 0,5 mol/l de NaOH em água destilada descarbonatada. As soluções A e B foram adicionadas, simultaneamente e vagarosamente, em água destilada descarbonatada que foi ajustada com a solução B para que se mantivesse

o pH 14, à temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação vigorosa por 24 h em atmosfera inerte. O precipitado formado foi lavado e centrifugado até se obter um pH da solução igual a 14. A amostra foi seca por 24 h em uma estufa a 40 °C.

Para obter o Zn-Al-NO<sub>2</sub> foi utilizado o método de troca aniônica, dispersando o LDH precursor (3g) em uma solução (200 mL), contendo NaNO<sub>2</sub> em água destilada decarbonatada (3 vezes em excesso), a qual foi vigorosamente agitada, por 72 h, em atmosfera inerte, na temperatura ambiente. Os mesmos passos de lavagem e secagem foram repetidos nessa etapa.

Na FIGURA 8, está representado um esquema dos passos para a síntese dos LDHs.

FIGURA 8 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE DO LDH PRECURSOR DE Zn-Al-NO<sub>3</sub> E DO LDH DE Zn-Al-NO<sub>2</sub> APÓS A TROCA ANIÔNICA



FONTE: A autora (2021).

Os LDH sintetizados e comerciais foram caracterizados por análise físico-química, pelas técnicas de XRD, FTIR e FEG-SEM-EDS. Além da relação à cinética de troca iônica, permeabilidade e fluxo de íons cloreto. As metodologias adotadas estão detalhadas nos itens subsequentes.

### 3.2.1 Caracterização Físico-Química dos LDHs

Os LDH, sintetizados e comerciais, foram então caracterizados (fase e estrutura cristalina) pela técnica de difração de raios-X a pó (XRD), utilizando um equipamento Bruker D8 ADVANCED ECO (Cu K $\alpha$ , passo 0,02°, tempo de exposição ~0,1 s, por passo) em temperatura ambiente e as amostras em forma de pó. Os LDHs foram caracterizados, quanto a sua composição química pela técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que foi obtida no modo transmissão, utilizando pastilhas de KBr e um espectrômetro da BOMEM MB-100 na região de 5000 a 500 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As suas morfologias foram verificadas, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com sistema de espectroscopia de dispersão de energia (FEG-SEM-EDS), com equipamento da TESCAN modelo MIRA 3, com as amostras em pó metalizadas com uma fina camada de ouro.

### 3.2.2 Estudo da Cinética dos LDHs

Para obter os dados de cinética de troca iônica dos LDHs de Zn-Al-NO<sub>2</sub>, o sólido seco foi adicionado em uma solução, contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, sendo mantido sob agitação constante por 120 min em atmosfera inerte. Foram retiradas amostras a cada 10 min, aproximadamente, para a análise da cinética de troca iônica, ou seja, da liberação dos íons inibidores e captura dos íons cloreto. As amostras retiradas foram analisadas em um cromatógrafo de íons Dionex modelo ICS-900, utilizando como eluente uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,5 mM) e (0,8 mM).

### 3.2.3 Estudo da Inibição da Corrosão com Inibidor e LDH Livres em Solução

Foram realizados estudos da inibição da corrosão com LDH livre em solução para entender a formação do filme de óxido de ferro e como o LDH se comportou na liberação do inibidor e na captura dos íons cloreto quando em contato direto com uma solução agressiva. Para tanto, foi preparada uma solução, contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl para utilização na célula eletroquímica, com três eletrodos: o de trabalho (aço carbono 1010) com área de 1 cm<sup>2</sup>, o de referência (calomelano saturado); e um contra eletrodo de grafite com área de 3 cm<sup>2</sup>. Em uma das células foi adicionado à solução o inibidor de corrosão NaNO<sub>2</sub> na concentração de 400 ppm. Na outra célula foi

adicionado, aproximadamente, 400 ppm de nitrito que estavam intercalados no LDH. Para calcular a concentração do inibidor intercalado nas lamelas foi utilizada a formula química apresentada na EQUAÇÃO 12, sendo, para tal, estimado que não havia água intercalada nas lamelas do LDH. Para observar a evolução do processo corrosivo foi utilizada a técnica EIS, no tempo: iniciais, 24 h, 48 h e 72 h.

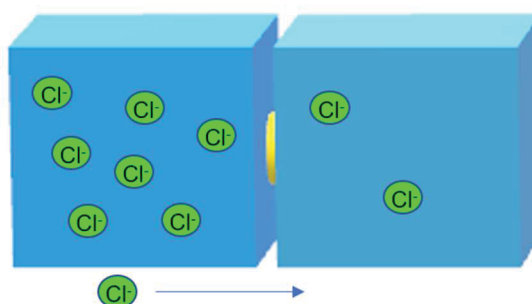
### 3.3 ESTUDOS COM REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI

A resina epóxi utilizada foi obtida comercialmente e era composta por dois componentes, o A (bisfenol A) e o B (endurecedor à base de amina).

#### 3.3.1 Estudo da Permeabilidade de Íons Cloreto no Revestimento de Resina Epóxi

Para o estudo da permeabilidade de íons cloreto no revestimento de resina epóxi, foram confeccionadas duas amostras, sendo dois filmes de resina epóxi, um sem e outro com 5% em massa de Zn-Al-NO<sub>2</sub>. Ambas as amostras tinham 1 mm de espessura e foram dispostas entre dois compartimentos, em que, no primeiro, foi adicionada uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e, no segundo, apenas água destilada. A área de exposição, ou seja, de abertura dos compartimentos foi de 0,78 cm<sup>2</sup>. O esquema está apresentado na FIGURA 9.

FIGURA 9 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA CÉLULA PARA ANÁLISE DE PERMEABILIDADE DE ÍONS CLORETO NO FILME DE RESINA EPÓXI



FONTE: A autora (2021).

Durante a análise, foram feitas leituras de condutividade elétrica, que posteriormente foram convertidas em concentração de íons cloreto, para a amostra, contendo apenas resina epóxi. Para a amostra, contendo Zn-Al-NO<sub>2</sub>, a análise da quantidade de íons cloreto foi feita pela técnica de cromatografia iônica.

Para o cálculo do coeficiente de difusão, foi assumido que o processo de absorção de água pela resina, seguiu um comportamento segundo a lei de Fick. Assim, o coeficiente de difusão foi calculado pelo método gravimétrico, utilizando a EQUAÇÃO 14 (PÉREZ et al., 1999).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

Em que  $M_t$  representou a quantidade de fluido que difundiu em um tempo  $t$ ;  $M_\infty$  foi o valor da absorção do fluido no início da saturação;  $l$ , a espessura da amostra; e  $D$ , o coeficiente de difusão.

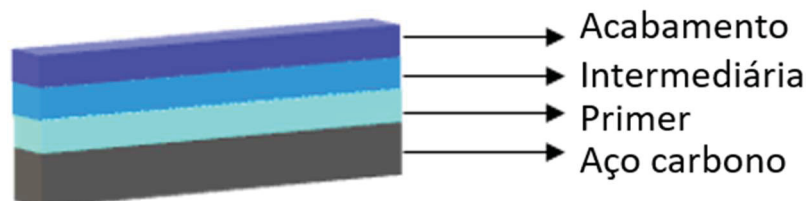
Para o cálculo do fluxo, foi utilizada a EQUAÇÃO 15, de acordo com a lei de Fick, na qual o fluxo do fluido ( $F$ ) é proporcional ao gradiente de concentração ( $\nabla_m$ ) e o fator de proporcionalidade conhecido como coeficiente de difusão ( $D$ ) (PERREUX; SURI, 1997; BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002) .

$$F = -D\nabla_m \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

### 3.3.2 Preparo do Revestimento de Resina Epóxi

As placas de aço carbono 1010 foram pintadas de acordo com o sistema de pintura representado no esquema da FIGURA 10.

FIGURA 10 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA SUBDIVISÃO DO SISTEMA DE PINTURA UTILIZADO



FONTE: A autora (2021).

Foram preparados dois tipos de revestimentos: com adição de LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub> e outro apenas com resina epóxi (referência). Na literatura encontram-se trabalhos, em que a adição do LDH é feita no primer. Porém, como as placas também ficariam expostas em ambiente natural, houve a necessidade de aplicar as três



camadas apresentadas na FIGURA 10. Assim, a adição do LDH foi feita na camada intermediária do revestimento, para evitar a falta de aderência entre a resina epóxi e o aço carbono (prime). O acabamento foi aplicado para evitar defeitos superficiais na pintura e, também, de forma a simular os revestimentos normalmente aplicados pelo setor elétrico em seus produtos expostos.

O revestimento, contendo LDH, foi preparado, adicionando 5%, do material no componente A da resina epóxi seguida por agitação manual por 5 min para a homogeneização, porcentagem de adição sugerida por alguns autores de micro/nano reservatório em revestimento orgânico (LEAL et al., 2018; CALEGARI et al., 2020; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008). Após um processo de agitação da amostra, foi adicionada na mistura o componente B. Então, a solução foi agitada por mais 5 min, como sugerido pelo fornecedor. A cada camada aplicada, foi seca, em estufa, a 40 °C por 24 h com umidade relativa de 35%, como pode ser observado no registro fotográfico da FIGURA 11. Os revestimentos foram aplicados utilizando uma pistola de sucção *airless*. Foram confeccionados corpos de prova com 4 espessuras 80, 100, 200 e 250 ( $\pm 10$ )  $\mu\text{m}$ . Para o revestimento apenas com resina epóxi, foi realizado o mesmo procedimento, porém, sem a adição de LDH na camada intermediária.

As placas com revestimentos, com espessura de 80, 100, 200 e 250  $\mu\text{m}$  foram expostas em laboratório para aquisição de dados para o modelo em ANN. As placas com 80 e 250  $\mu\text{m}$ , foram expostas em duplicata em solução de 5% de NaCl (0,85 mol L<sup>-1</sup>) por 160 h. As placas com 100  $\mu\text{m}$  foram expostas em duplicata em câmara de dióxido de enxofre por 200 h e as placas com 200  $\mu\text{m}$  foram expostas em triplicata em solução contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl por 4500 h, também em duplicata, em névoa salina por 1500 h e em câmara de weather O-meter por 3000 h. Para a exposição em câmara de dióxido de enxofre (2% SO<sub>2</sub>) foram seguidas as recomendações propostas na norma NBR 8096 (ABNT, 1983). Para a exposição em nevoa salina (5% NaCl), foram seguidos os procedimentos da norma NBR 8094 (ABNT, 1983). Já, em câmara de weather O-meter o procedimento seguiu a norma ASTM G155.

FIGURA 11 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO 1010 APÓS A APLICAÇÃO DE RESINA EPÓXI. AS AMOSTRAS ESTAVAM SECANDO EM ESTUFA



FONTE: A autora (2021).

### 3.3.3 Exposição das Placas em Câmaras de Intemperismo e Atmosfera Natural

Afim de simular os revestimentos normalmente aplicados pelo setor elétrico, as placas com revestimento de 200  $\mu\text{m}$  foram expostas em 5 localidades: Belém, Salinópolis e Barcarena no Pará e São Luís e Barreirinhas no Maranhão. Essas localizações foram definidas, com dados disponibilizados pela distribuidora de energia, devido ao histórico de perdas causadas pela corrosão, as subestações de energia, localizadas nessas cidades foram denominados de estações de corrosividade ambiental (ECAs). As placas foram instaladas, segundo as recomendações de normas brasileiras, como a ABNT – NBR 6209 (1986) e ABNT – NBR 6210 (1982). Na FIGURA 12, encontra-se apresentado um registro fotográfico da exposição, em uma das localidades.

FIGURA 12 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PAINÉIS SUPORTES DE PLACAS METÁLICAS EXPOSTAS SEGUINDO A RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6209. ECA DE BARREIRINHAS, MA



FONTE: A autora (2021).  
LEGENDA: ECA de Barreirinhas, MA.

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE DETERMINAÇÃO DA AGRESSIVIDADE AMBIENTAL

A agressividade ambiental dos locais foi avaliada pelo método da vela úmida e de dióxido de chumbo, conforme as normas ABNT – NBR 6211 (2001) e ABNT – NBR 6921 (2002).

A obtenção da concentração do íon cloreto foi realizada pelo método da vela úmida (exemplo mostrado na FIGURA 13), no qual se determina, especificamente, o ácido clorídrico, as partículas de cloreto solúveis ou solvatados existentes e aerossóis de atmosferas, principalmente, marítimas e industriais (BRAMBILLA et al., 2011; PORTELLA et al., 2012). A determinação da concentração de íons cloreto foi realizada pela técnica de cromatografia de íons de alto desempenho (HPIC), utilizando um equipamento Dionex modelo ICS 900 com detecção condutimétrica, câmara de suspensão e coluna de detecção de separação IonPac AS23.

A taxa de sulfatação, cuja vela dosadora em ambiente atmosférico está ilustrada na FIGURA 14, sem a cobertura feita em madeira e veneziana para a circulação do ar, diz respeito à massa de compostos de enxofre fixada em uma superfície reativa de dióxido de chumbo,  $PbO_2$ , expressa em  $mg$  de  $SO_3/m^2.dia$  (BRAMBILLA et al., 2011; PORTELLA et al., 2012). Assim, como anteriormente comentado para o íon cloreto, a determinação da concentração dos sais de dióxido de enxofre, foram realizados pelo mesmo equipamento, Dionex modelo ICS 900 com detecção condutimétrica, câmara de suspensão e coluna de detecção de separação

IonPac AS23. Ambas, as metodologias, foram alteradas do procedimento original das normas, com testes de reprodutibilidade e validação em laboratório (CERQUEIRA et al., 2012). As velas foram expostas, nas ECAs, em um pedestal para o suporte dos coletores, conforme registro fotográfico das FIGURA 13 e FIGURA 14.

FIGURA 13 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DO COLETOR DE ÍON CLORETO ATMOSFÉRICO SEGUINDO A RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6211. ECA DE SÃO LUÍS (ITAQUI), MA.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 14 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DA VELA COLETORA DA TAXA DE SULFATAÇÃO ATMOSFÉRICA. SOBRE A MESMA É COLOCADA UMA COBERTURA EM MADEIRA NA FORMA DE VENEZIANA PARA A CIRCULAÇÃO DE AR E PARA SE EVITAR A ÁGUA DA CHUVA. SEGUINDO RECOMENDAÇÃO DA NORMA ABNT-NBR 6921 (2002). ECA DE BELÉM (UTINGA), PA.



FONTE: A autora (2021).

Foi, também, utilizado o método de medida de severidade do grau de poluição por meio de calibradores direcionais de poeira (DDDGs) (CERQUEIRA et al., 2012; (BRAMBILLA et al., 2011). Neste método, foram posicionados quatro calibradores de poeira, cada um direcionado para um ponto cardinal (norte, sul, leste e oeste),



conforme a FIGURA 15. O método tem como princípio a determinação dos materiais particulados, utilizando a técnica de cromatografia para se obter a quantidade de íons como: cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, fluoreto, brometo e fosfato na solução, assim como a medida de condutividade elétrica dessas soluções obtidas em  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esse método foi utilizado, também, por alguns trabalhos na literatura como: Portella et al. (2012), Cerqueira et al. (2012), Portella et al. (2006), Sica et al. (2007), Kenny et al. (2009) e Brambilla et al. (2011).

FIGURA 15 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS CALIBRADORES DE POEIRA (DDDG'S)



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: ECA de Barreirinhas, MA.

A implantação das ECAs teve como objetivo avaliar a agressividade dos contaminantes atmosféricos, aliada às condições climáticas locais, sobre o desempenho dos corpos de prova metálicos e os revestidos, a fim de entender como os revestimentos se comportaram frente ao intemperismo natural.

Os dados de condições climáticas (temperatura, radiação de raios ultravioletas e umidade relativa do ar) foram obtidos por estações automáticas localizadas nas cidades correspondentes e adquiridos pela internet por meio do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

### 3.5 CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E LEVANTAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS DAS REGIÕES ESTUDADAS

Segundo a classificação de Koppen e Geiger o clima na cidade de Belém é do tipo Af (sempre úmido). A estação chuvosa, na mesorregião de Belém, que inclui a cidade de Barcarena, compreende os meses de janeiro a abril. As chuvas desse período estão associadas à atuação da Zona de convergência intertropical. A cidade de Salinópolis é localizada na região litorânea do estado do Pará, também considerada clima Af, pela classificação Koppen e Geiger (INMET; PORFÍRIO; MONTEIRO; COSTA, 2020; SANTOS; OLIVEIRA, 2017).

Na cidade de São Luís o clima é equatorial AM, segundo a escala Koppen, o clima é controlado pela massa de ar tropical e equatorial, sendo basicamente quente e úmido e caracterizada por duas estações: período seco (julho a dezembro) e o período chuvoso (janeiro a junho) (INMET; KENNY et al., 2009; SILVA et al., 2016). A cidade de Barreirinhas apresenta clima tropical megatérmico e úmido, também apresentando duas estações bem definidas: estação chuvosa (janeiro a julho) e uma estação seca (agosto a dezembro) (INMET).

Na TABELA 3 estão apresentadas as localidades das exposições das placas, assim como a classificação prévia do tipo de ambiente de exposição.

TABELA 3 – LOCALIDADE E TIPO DE AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO DAS PLACAS EM CAMPO

Localidades	Estação	Meses	Ambiente
Salinópolis – PA x= -47,35107°; y= -0,680198°	Seco	Maio a dezembro	Marinho
	Chuvoso	janeiro a abril	
Barcarena - PA (Vila do Conde) x= -48,728531°; y= -1,5783484°	Seco	Maio a dezembro	Urbano e Industrial
	Chuvoso	janeiro a abril	
Belém - PA (Utinga) x= -48,38334°; y= -1,336795°	Seco	Maio a dezembro	Urbano
	Chuvoso	janeiro a abril	
Barreirinhas – MA x= -43,12275°; y= -2,974375°	Seco	julho a dezembro	Marinho
	Chuvoso	janeiro a junho	
São Luís - MA (Itaqui) x= -44,36345°; y= -2,562676°	Seco	julho a dezembro	Marinho e Industrial
	Chuvoso	janeiro a julho	

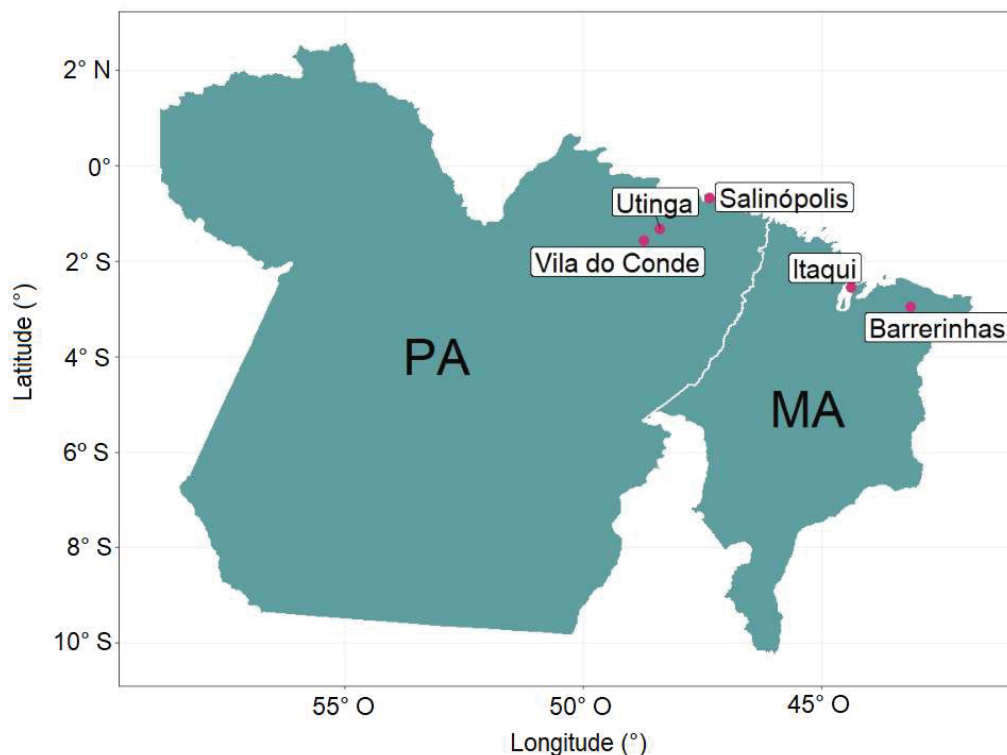
FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: x: longitude e y: latitude

Na FIGURA 16 estão apresentadas as localizações das áreas de estudo nos estados do Pará e Maranhão. A imagem foi obtida utilizando a linguagem R versão

4.0.2, no software RStudio versão 1.3.1056, com as bibliotecas de código aberto geobr, ggplot2 e ggrepel, utilizando dados de georreferencia do ano de 2019.

FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE EXPOSIÇÃO NOS ESTADOS DO PARÁ E MARANHÃO



FONTE: A autora (2021).

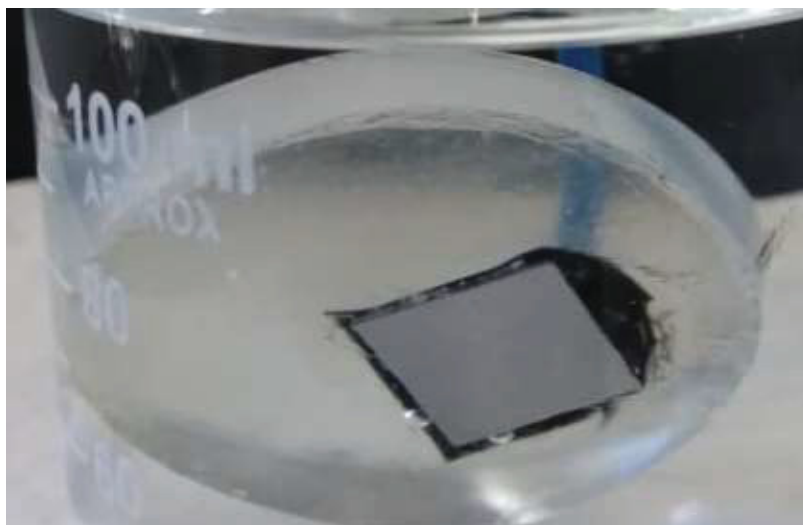
LEGENDA: direções: norte (N), sul (S), oeste (O)

### 3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE ELETROQUÍMICA DO PROCESSO CORROSIVO E DO REVESTIMENTO DE BARREIRA

As medidas de EIS para a avaliação do processo corrosivo, assim como, para a avaliação das propriedades de barreira dos revestimentos foram realizadas em um potenciostato galvanostato PGSTAT100 da Metrohm Autolab. Para as análises da exposição do aço carbono com LDH e com inibidor livre em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, foi utilizada a célula eletroquímica, com três eletrodos: o de trabalho (aço carbono 1010) com área de  $1 \text{ cm}^2$ , o de referência (calomelano saturado) e um contra eletrodo de grafite com área de  $3 \text{ cm}^2$ . Na FIGURA 17, está representada uma das amostras expostas na solução de NaCl, contendo o inibidor de corrosão  $\text{NaNO}_2$ . O aço carbono 1010 foi embutido em resina epóxi, a fim de deixar apenas uma das faces expostas, com área de  $1 \text{ cm}^2$ . As análises de EIS foram obtidas com uma varredura de frequência na faixa de 100 kHz a 50 mHz, com 10 mV de amplitude de perturbação.



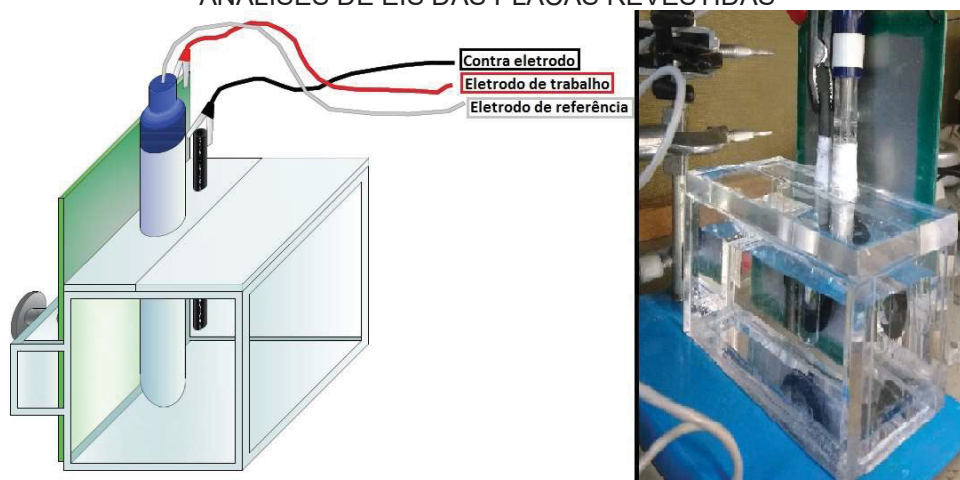
FIGURA 17 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DE UMA AMOSTRA DE AÇO CARBONO 1010 EMBUTIDA NA RESINA EPOXÍDICA E EXPOSTA A UMA SOLUÇÃO DE  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  DE NaCl



FONTE: A autora (2021).

Na FIGURA 18, está representada a célula eletroquímica utilizada para realizar as análises de EIS das amostras de aço carbono revestidas. O sistema de três eletrodos foi adotado, com as amostras de aço carbono 1010 revestido sendo o eletrodo de trabalho, com área de exposição de  $3,14 \text{ cm}^2$ , um calomelano saturado como eletrodo de referência e um contra eletrodo cilíndrico de grafite. As análises de EIS foram obtidas com uma varredura de frequência na faixa de 100 kHz a 50 mHz com 20 mV de amplitude de perturbação.

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO E FOTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NAS ANÁLISES DE EIS DAS PLACAS REVESTIDAS



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: O fio vermelho representa o eletrodo de trabalho, o fio preto o contra eletrodo e o cinza o eletrodo de referência (ECS).

Após as análises eletroquímicas, a técnica de SEM foi utilizada para caracterizar o filme de óxido formado na superfície das amostras com e sem revestimento. Tais ensaios foram desenvolvidos com a utilização do equipamento da TESCAN, modelo MIRA 3 com emissão de elétrons por um canhão de emissão de campo (FEG), a composição química elementar, da área exposta, foi obtida com uma microsonda analítica de raios X (EDS). A tensão de operação da corrente do feixe de elétrons foi de 15 kV e a abertura do feixe de 18 nm, a distância de trabalho foi de 15 mm utilizando o modo de varredura por profundidade. Para retirada da umidade, as amostras foram secas em estufa a 40 °C e metalizadas com uma fina camada de ouro.

### 3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) pode ser utilizada em diversos sistemas, como por exemplo, sensores, semicondutores, baterias, galvanoplastia, sínteses eletro-orgânicas, sistemas de proteção a corrosão baseados em revestimentos orgânicos, entre outros. A EIS é uma técnica não destrutiva, pois utiliza pequenas amplitudes de perturbação de potencial em corrente alternada (AC). Essa perturbação ocorre próximo ao potencial de corrosão do sistema, reduzindo os erros causados pela técnica e eliminando os efeitos de polarização. Além disso, a perturbação de pequena amplitude é necessária para que a garantia de que as condições de linearidade do sistema sejam respeitadas (PAR, 1985) .

A técnica de EIS é realizada a partir de uma célula com três eletrodos (trabalho, referência e contra eletrodo), em um circuito de corrente alternada (AC), o potencial elétrico  $V(t)$  varia com o tempo de acordo com a EQUAÇÃO 16 (MACDONALD, 1992).

$$V(\omega) = V_0 \sin(\omega t)$$

EQUAÇÃO 16

Onde:  $V_0$ , é a amplitude do potencial aplicado,  $\omega$  é a frequência com que a corrente alternada oscila.  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  é a frequência em Hertz) e,  $t$ , o tempo. A resposta à perturbação de potencial é uma corrente AC de mesma frequência, porém com amplitude diferente ( $I_0$ ) e uma mudança de fase adicional  $\theta$  (graus) que é a defasagem

da corrente com relação ao potencial (ângulo de fase), de acordo com a EQUAÇÃO 17 (MACDONALD, 1992; PAR, 1985).

$$I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

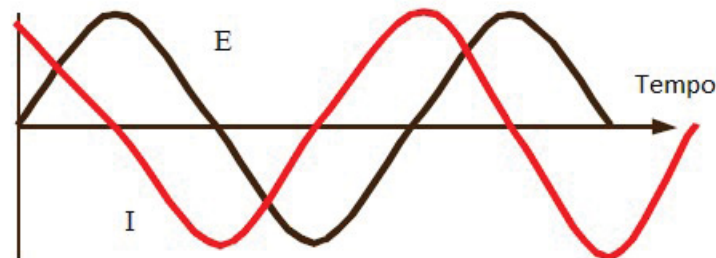
Na EQUAÇÃO 18, está representada uma equação análoga à lei de Ohm, que pode ser utilizada para descrever a relação do potencial  $V(t)$  e a corrente elétrica  $I(t)$  em função do tempo para circuitos de corrente AC (MACDONALD, 1992; PAR, 1985).

$$Z(\omega) = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad \text{EQUAÇÃO 18}$$

Em que, a função  $Z(\omega)$  é definida como a impedância do sistema ( $\Omega$ ).

Na FIGURA 19, pode-se observar uma onda senoidal do potencial aplicado (E) e a onda da corrente (I) resultante AC.

FIGURA 19 – ONDA SENOIDAL AC PARA UM POTENCIAL (E) APLICADO E UMA CORRENTE (I) RESULTANTE



FONTE: Adaptado de PAR (1985).

A impedância de um sistema pode ser expressa como um vetor em termos de números complexos, apresentando componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ), observadas na EQUAÇÃO 19 (PAR 1985).

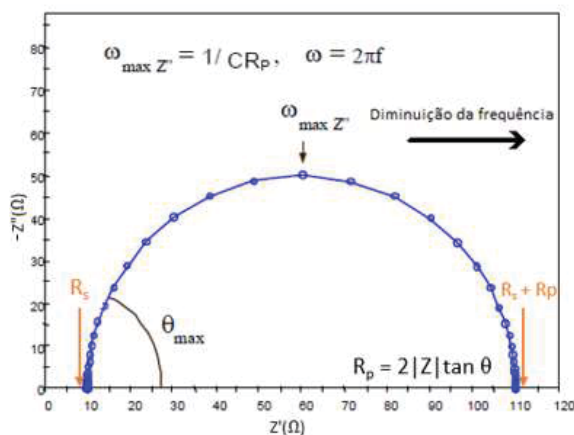
$$Z(\omega) = Z'_{(real)}(\omega) + jZ''_{(imaginária)} \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

Em que,  $j$ , é um número complexo, definido como  $j = \sqrt{-1}$ .

A utilização de números complexos (EQUAÇÃO 19) permite a representação da impedância de um sistema de plano complexo e o diagrama de Nyquist (FIGURA

20), ou do plano complexo, são formados, representando os valores experimentais das componentes reais ( $Z'$ ) e imaginárias ( $-Z''$ ) de um sistema eletroquímico. Esses tipos de diagramas têm a desvantagem de não indicar as respostas de frequência diretamente, mas, podem ser úteis na identificação de processos de condução presentes (MACDONALD, 1992).

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST

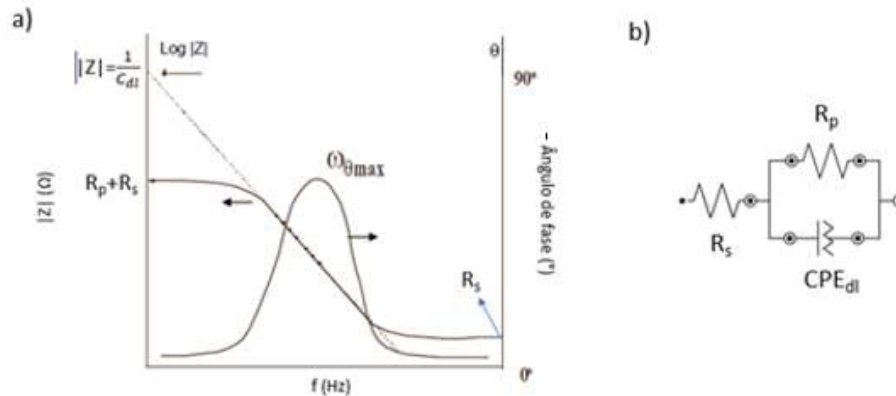


FONTE: Adaptado de PAR (1985).

Outra maneira de representar os resultados obtidos pela técnica de impedância é pelo diagrama de Bode (FIGURA 21A) que é representado em termos do ângulo de fase ( $\theta$ ), do logaritmo do módulo de impedância,  $|Z|$ , em função do logaritmo da frequência ( $\omega$ ). O diagrama de Bode, diferente do diagrama de Nyquist, apresenta a frequência explícita (MACDONALD, 1992; PAR, 1985).

As interpretações dos dados de impedância podem ser associadas a um circuito elétrico equivalente (FIGURA 21B). Esse circuito representa os processos físicos e químicos que ocorrem no sistema. Esses sistemas são modelos ajustados, utilizando elementos como resistores, capacitores e indutores. Esse circuito é utilizado para calcular os parâmetros característicos do processo corrosivo em superfícies metálicas como a resistência da solução ( $R_s$ ), resistência de polarização ( $R_p$ ) e a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) (WALTER, 1986).

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DOS (A) DIAGRAMA DE BODE (B) CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE



FONTE: Adaptado de PAR (1985).

Os parâmetros elétricos também podem ser determinados com auxílio dos diagramas. No Diagrama de Bode, o  $C_{dl}$  é obtido em frequências intermediárias pela extrapolação da reta com inclinação -1 ( $\log \omega = 0$ ) com a EQUAÇÃO 20. Já, os valores de  $R_s$  e  $R_p$  são determinado diretamente no Diagrama de Bode, pois, em altas e baixas frequências, os valores de magnitude de impedância são independentes da frequência (WALTER, 1986).

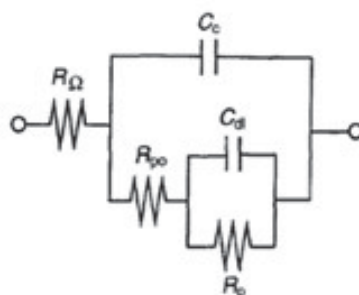
$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad \text{EQUAÇÃO 20}$$

No Diagrama de Nyquist e em altas frequências, o valor da impedância é determinado pela resistência da solução ( $R_s$ ). Quando o valor da impedância tende a zero é possível obter a soma entre  $R_s$  e  $R_p$ . Por meio da EQUAÇÃO 21 é possível calcular o valor da capacitância ( $C_{dl}$ ), desde que conhecido o valor da frequência em função do valor máximo da impedância imaginária ( $\omega_{max} Z''$ ). Graficamente, o valor de  $C_{dl}$  só pode ser calculado a partir do valor da frequência (WALTER, 1986; PAR, 1985).

$$\omega_{max} Z'' = \frac{1}{C_{dl} R_p} \quad \text{EQUAÇÃO 21}$$

Beaunier et al. (1976) sugeriram o circuito elétrico equivalente da FIGURA 22 e desde então ele é um dos utilizados para descrever resultados obtidos pela técnica de EIS em revestimentos orgânicos.

FIGURA 22 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DA TÉCNICA DE EIS PARA METAL COM REVESTIMENTO ORGÂNICO SEGUNDO BEAUNIER et al. (1976)



FONTE: Adaptado de BEAUNIER et al. (1976).

Na FIGURA 22,  $R_{\Omega}$  corresponde à resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho;  $C_c$ , é a capacitância do revestimento de polímero em que o aumento dos valores dessa capacitância com o tempo de exposição pode ser utilizado para determinar a captação de água no revestimento;  $R_{po}$ , a resistência dos poros que resulta na formação de caminhos iônicos condutores pelo revestimento;  $R_p$ , resistência a polarização metal/revestimento na qual a corrosão ocorrerá; e,  $C_{dl}$ , a capacitância da dupla camada elétrica (BEAUNIER et al., 1976).

Segundo Mansfeld (1995), a melhor forma de apresentar os dados de EIS é pelo diagrama de Bode, pois a impedância em metais revestidos varia em muitas ordens de magnitude entre o valor de  $R_{\Omega}$  em frequências mais altas e o de  $R_{\Omega} + R_{po} + R_p$  nas frequências mais baixas. Essa diferença de magnitude faz com que as conclusões obtidas pelo diagrama de Nyquist, sejam muitas vezes não condizentes sobre a degradação do revestimento.

Quando se tem um sistema descrito pelo circuito elétrico equivalente da FIGURA 21B, o diagrama de Bode pode ser dividido em duas partes, altas frequências ( $10^4$ - $10^1$  Hz) e baixas frequências ( $10^1$ - $10^{-1}$  Hz), podendo, ainda, ser dividido em mais partes, dependendo da complexidade do sistema avaliado. Em altas frequências podem ser associadas a resistência e a capacitância do filme de revestimento que representam a propriedade de barreira. Em baixas frequências, são representados os parâmetros das reações que ocorrem nos poros do revestimento, assim como, a dupla camada elétrica (MAYNE, 1973; WALTER, 1986).

Assim, para alimentar os dados de EIS na ANN, foi utilizado como base os trabalhos de Beaunier et al. (1976), Mansfeld (1995), Mayne (1973) e Walter (1986) e

para a obtenção do valor da resistência do filme de revestimento ( $R_f$ ) foi utilizado o valor de impedância no último ponto em baixas frequências (50 mHz).

### 3.8 MODELO PARA PREDIÇÃO DA VIDA ÚTIL DO REVESTIMENTO EM ANN

Uma rede neural artificial (ANN) é um modelo computacional que processa paralelamente multivariáveis, que tem uma tendência em aprender com o conhecimento experimental e que pode ser utilizada em uma ampla variedade de aplicações de engenharia (PATTERSON; GIBSON, 2017; SONG et al., 2020).

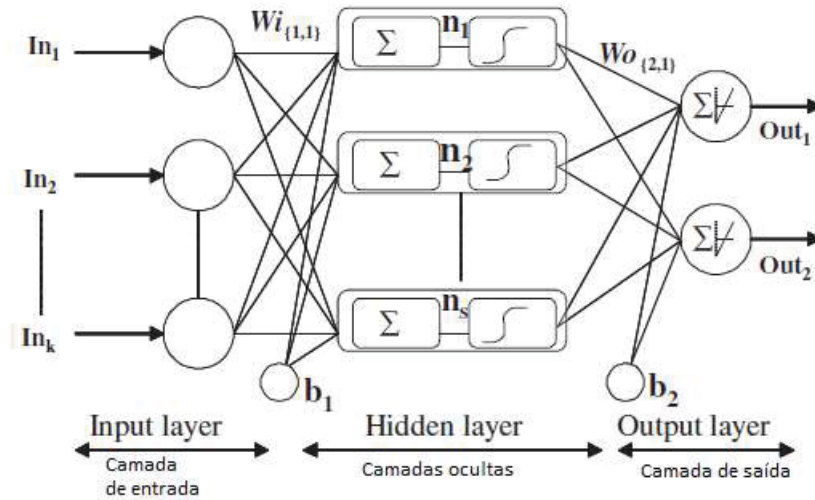
As ANN podem ser treinadas para resolver problemas não-lineares e multivariados associados a fenômenos físicos e químicos complexos, que são de difícil resolução por métodos convencionais. Porém, esses modelos não fornecem uma equação explícita que relaciona os dados de entrada e saída. Isso ocorre, pois, a ANN é um conjunto de equações e parâmetros que podem chegar na ordem de centenas de milhares de valores, tornando desnecessário e trabalhoso a obtenção de uma única equação. As ANN são compostas por elementos simples operando em paralelo, esses elementos são inspirados no sistema nervoso biológico. Assim, o comportamento de uma ANN pode ser definido por (PATTERSON; GIBSON, 2017; SONG et al., 2020):

- a) número de neurônios;
- b) número de camadas;
- c) tipos de conexão entre as camadas.

Uma arquitetura geral de ANN com “k” entradas está representada na FIGURA 23. Cada entrada ( $I_{ni}$ ) é atribuída com um fator de ponderação apropriado ( $W_i$ ). A soma das entradas ponderadas e o bias “b” produz a entrada ( $n_s$ ) para uma função de transferência que irá gerar uma saída (BASSAM et al., 2014).



FIGURA 23 – ARQUITETURA DE UM MODELO COMPUTACIONAL EM ANN COM K SENDO O NÚMERO DE VÁRIÁVEIS DE ENTRADA, IN AS VARIÁVEIS DE ENTRADA, OUT É A VÁRIÁVEL DE SAÍDA E AS LINHAS ESPESSAS SÃO OS PESOS E A BIAS.



FONTE: Adaptado de BASSAM et al. (2014).

Os coeficientes associados à camada oculta são agrupados nas matrizes  $W_i$  (pesos) e  $b_1$  (bias). A camada de saída calcula a soma ponderada dos sinais fornecidos pela camada oculta e os coeficientes associados são agrupados nas matrizes  $W_0$  e  $b_2$ , como apresentado na EQUAÇÃO 22.

$$n_s = W_{i(s,1)} \times In_1 + W_{i(s,2)} \times In_2 + \dots + W_{i(s,k)} \times In_k + b_{1s} \quad \text{EQUAÇÃO 22}$$

Os neurônios das camadas ocultas podem usar qualquer função de transferência diferenciável, para gerar a saída. Neste trabalho, utilizou-se a função de transferência da EQUAÇÃO 23.

$$Out_1 = W_{0,1} \times n_1 + W_{0,2} \times n_2 + \dots + W_{0,k} \times n_k + b_2 \quad \text{EQUAÇÃO 23}$$

### 3.8.1 Preparação dos dados de entrada na ANN

A preparação dos dados foi composta por 13 entradas: espessura do revestimento ( $\mu\text{m}$ ), tempo de exposição (h), coeficiente de difusão da resina epóxi com e sem a adição de LDH, concentração de íons cloreto pelo método do coletor úmido ( $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ ), concentração dos íons cloretos obtido pelo método do DDDG ( $\text{mg}/\text{L}$ ), concentração de íons sulfato pelo método do coletor de dióxido de chumbo

(mg/(m<sup>2</sup>.dia)), concentração dos íons sulfato obtido pelo método do DDDG (mg/L), radiação ultravioleta (kJ/m<sup>2</sup>), temperatura (°C), condutividade do eletrólito pelo método do DDDG (μS/cm), umidade relativa do ar (%), localização da exposição das placas e tipo de revestimento (com e sem adição de LDH).

### 3.8.2 Normalização dos dados de Entrada

A normalização dos dados de entrada são aspectos importantes para o processo de treinamento da rede neural, pois diminui o tempo de cálculo do modelo e aumenta a probabilidade de se obter resultados adequados. Assim, todos os parâmetros de entrada, exceto a localização da exposição e o tipo de revestimento, foram normalizados para números entre 0 e 1. Os dados de entrada,  $x_{i,real}$  (do treinamento e da validação do modelo) foram colocados em uma nova variável  $x_{i,norm}$ , utilizando a EQUAÇÃO 24 (BASSAM et al., 2014; MILLÁN-OCAMPO et al., 2018).

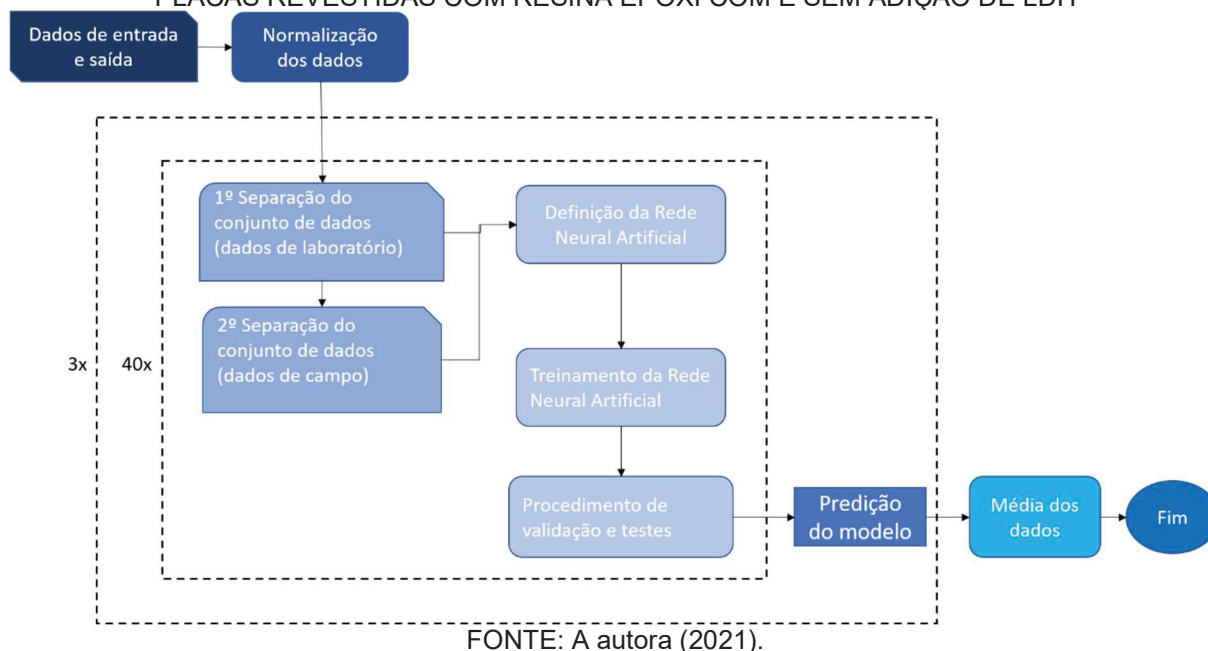
$$x_{i,norm} = \frac{x_{i,real} - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad \text{EQUAÇÃO 24}$$

Os dados de localização da exposição das placas foram normalizados entre os números 1 e 12, para manter a referência das localizações. Já, o tipo de revestimento foi normalizado para os números 1: revestimento só com resina epóxi, e 2: revestimento de resina epóxi com adição de 5% de LDH.

### 3.8.3 Desenvolvimento do modelo de ANN

Para o desenvolvimento da ANN foi utilizado a linguagem R versão 4.0.2, no software RStudio versão 1.3.1056, utilizando as bibliotecas Keras e Tensorflow, que são estruturas de *machine learning framework* de código aberto da Google. Assim, o algoritmo do modelo para a obtenção da predição da resistência do filme de revestimento ( $R_f$ ) pelo tempo, está representado na FIGURA 24.

FIGURA 24 – ALGORITMO DO MODELO DE ANN UTILIZADO PARA PREVER A VIDA ÚTIL DAS PLACAS REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH



Foram separados em dois conjuntos de dados de entrada: 1) dados obtidos pelas análises realizadas em laboratório; e 2) dados obtidos com a exposição nas ECAs. Para cada conjunto de dados foram realizados o treino e a validação do modelo. A ANN foi definida com três camadas ocultas contendo 153, 100 e 50 neurônios, respectivamente com parâmetro de ativação ReLU (Rectified Linear Unit). Intercalados com as camadas ocultas foram adicionados três dropout layers (camadas de eliminação de dados) com descarte de 30%, 20% e 10% dos parâmetros obtidos para os neurônios. Para a otimização do modelo, foi escolhido o algoritmo RMSprop. A métrica foi observada utilizando o erro quadrado médio (mse) e a perda foi obtida pelo erro médio absoluto (mae). Para o treinamento do modelo foram utilizados os parâmetros de 100 épocas, 10 *batch size* e 20% dos dados foram utilizados para a validação. Esses passos do algoritmo foram repetidos 40 vezes, pois os modelos de machine learning são estocásticos e, portanto, essas repetições ocasionam uma melhor consistência dos resultados. Após o treinamento foi gerada a predição da resistência do filme de resina pelo tempo e esses dados foram salvos. Todo o algoritmo foi repetido 3 vezes e, por fim, foi calculada a média entre os resultados preditos, para gerar um resultado final da predição.

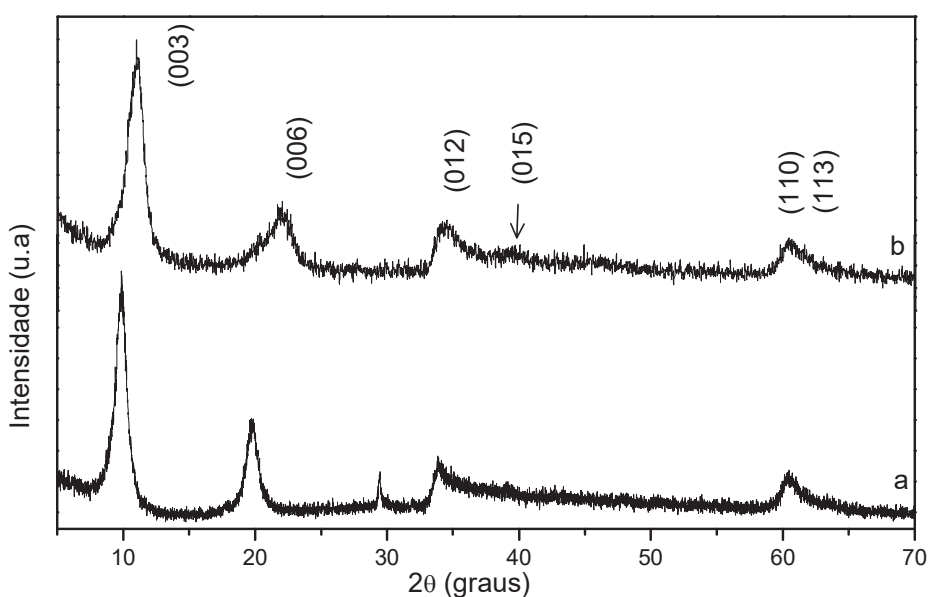
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão apresentados os resultados obtidos e as avaliações feitas quanto ao desempenho dos materiais estudados.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LDH

Na FIGURA 25, está apresentado o difratograma de raios-X obtido para o LDH de  $\text{Zn-Al-NO}_3$  e  $\text{Zn-Al-NO}_2$ , sendo característico de um composto lamelar do tipo hidrotalcita. Nas posições de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $35^\circ$ , planos (003) e (006) está representada a estrutura lamelar do LDH, que se refere ao empilhamento das lamelas do composto, já, na região de  $60^\circ$  de  $2\theta$  estão os sinais (110) e (113), relativos à organização da estrutura dos hidróxidos de metais mistos nas lamelas (OCCELLI; ROBSON, 1992). As posições dos picos e as intensidades se compararam com outros padrões encontrados na literatura, Serdechnova et al. (2016); Tedim et al. (2012); Carneiro et al. (2015); Xu et al. (2017), sendo o  $\text{Zn-Al-NO}_3$  mais cristalino que o  $\text{Zn-Al-NO}_2$ .

FIGURA 25 – PADRÃO DE XRD PARA OS LDHs DE (a)  $\text{Zn-Al-NO}_3$  e (b)  $\text{Zn-Al-NO}_2$



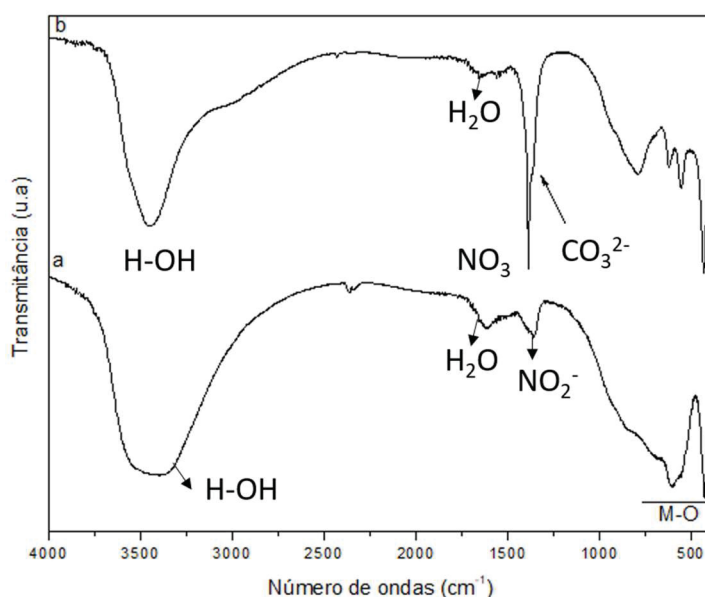
FONTE: A autora (2021).

Pela EQUAÇÃO de Bragg (EQUAÇÃO 13), foi possível calcular a distância interlamelar dos LDHs, para determinar se os íons nitrato foram intercalados, e o valor obtido para este material sintetizado foi de 8,96 Å, o qual está condizente com a literatura, tais como o encontrado por Xu et al. (2017) e Xu et al. (2018).

Após a troca aniônica de  $\text{NO}_3^-$  para  $\text{NO}_2^-$ , foi possível calcular a variação do espaço interlamelar. Como o íon nitrito é menor que o de nitrato, o valor encontrado de distância interlamelar para esse LDH foi de 7,84 Å, resultado também condizente com os encontrados por Xu et al. (2017).

O pico referente a  $30^\circ$  de  $2\theta$ , pode estar relacionado a intercalação de carbonato, como relatado por Su et al. (2020). Tal intercalação foi também verificada pelo FTIR, conforme apresentado na FIGURA 26.

FIGURA 26 – ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS (a) Zn-Al- $\text{NO}_2$  e (b) Zn-Al- $\text{NO}_3$



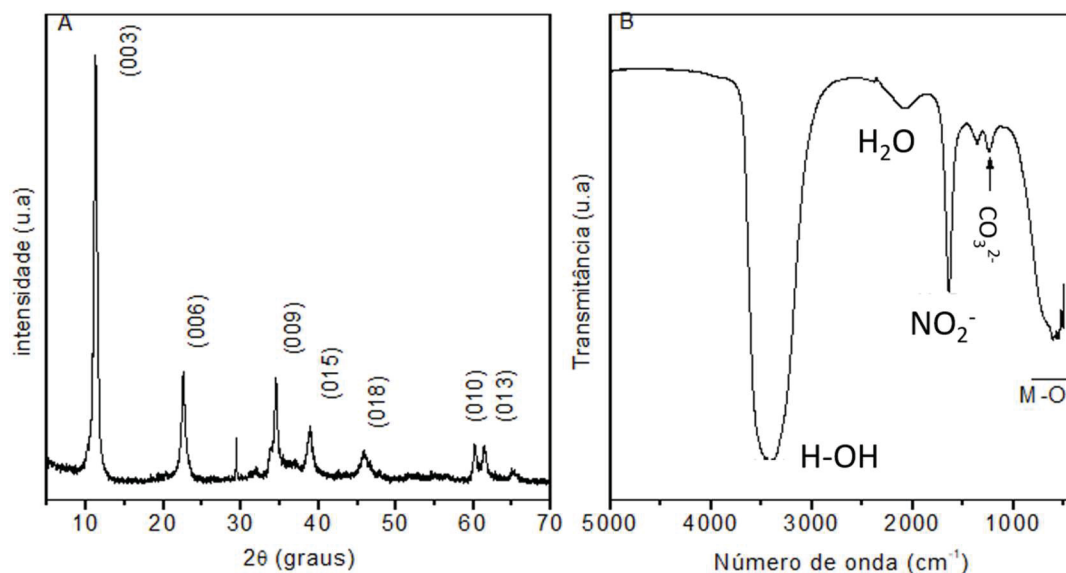
FONTE: A autora (2021).

Os espectros de FTIR das amostras Zn-Al- $\text{NO}_3$  e Zn-Al- $\text{NO}_2$  apresentaram uma banda larga na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída às vibrações das hidroxila da lamela do LDH (BENÍCIO et al., 2015; BOTAN et al., 2011; XU et al., 2018). A banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibração da ligação O-H das moléculas de água. As bandas na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às ligações O-M-O, M-O-M e M-OH (BENÍCIO et al., 2015; BOTAN et al., 2011; XU et al., 2018). A amostra de Zn-Al- $\text{NO}_3$  (FIGURA 26A) apresentou uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída à ligação N-O do nitrato intercalado. Essa banda apresentou um alargamento na região de  $1360$

$\text{cm}^{-1}$ , que foi relacionada com a contaminação por carbonato, corroborando com o resultado de XRD da FIGURA 25. No caso da amostra  $\text{Zn-Al-NO}_2$  (FIGURA 26B), a banda em  $1380 \text{ cm}^{-1}$  (N-O) ainda está presente e houve a incidência da banda em  $1260 \text{ cm}^{-1}$ , que é característica da presença de  $\text{NO}_2^-$  (SU et al., 2020; ZUO et al., 2019). Como o íon carbonato é o que melhor estabiliza as lamelas dos LDH ele foi encontrado, também, no  $\text{Zn-Al-NO}_2$ , mesmo não apresentando pico referente no XRD, com a presença da banda  $1360 \text{ cm}^{-1}$  (BENÍCIO et al., 2015; BOTAN et al., 2011; XU et al., 2018). Os resultados obtidos foram condizentes com os encontrados na literatura e relatados por Xu et al. (2017).

O LDH  $\text{Zn-Al-NO}_2$  comercial também foi caracterizado pela técnica de XRD e FTIR. O difratograma de XRD e o espectro de FTIR estão na FIGURA 27. Para o LDH de  $\text{NO}_2^-$  comercial, a distância interlamelar calculada foi de  $7,87 \text{ \AA}$ , apresentando resultado semelhante ao LDH sintetizado, que foi de  $7,84 \text{ \AA}$ . Os fornecedores deste produto também obtiveram o LDH pelo método de co-precipitação, adquirindo um LDH precursor de nitrato e posteriormente fazendo a troca aniônica pelo íon nitrito.

FIGURA 27 – PADRÕES DE XRD (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) PARA A AMOSTRA  $\text{Zn-Al-NO}_2$  COMERCIAL



FONTE: A autora (2021).

Na FIGURA 27A, a amostra de LDH  $\text{Zn-Al-NO}_2$  comercial apresentou picos nas posições  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $35^\circ$  os planos (003), (006) e (009) os quais representam a estrutura lamelar do LDH (OCCELLI; ROBSON, 1992), os picos (015) e (018) podem estar relacionados com as reflexões não basais (CAO et al., 2017; SU et al., 2020).

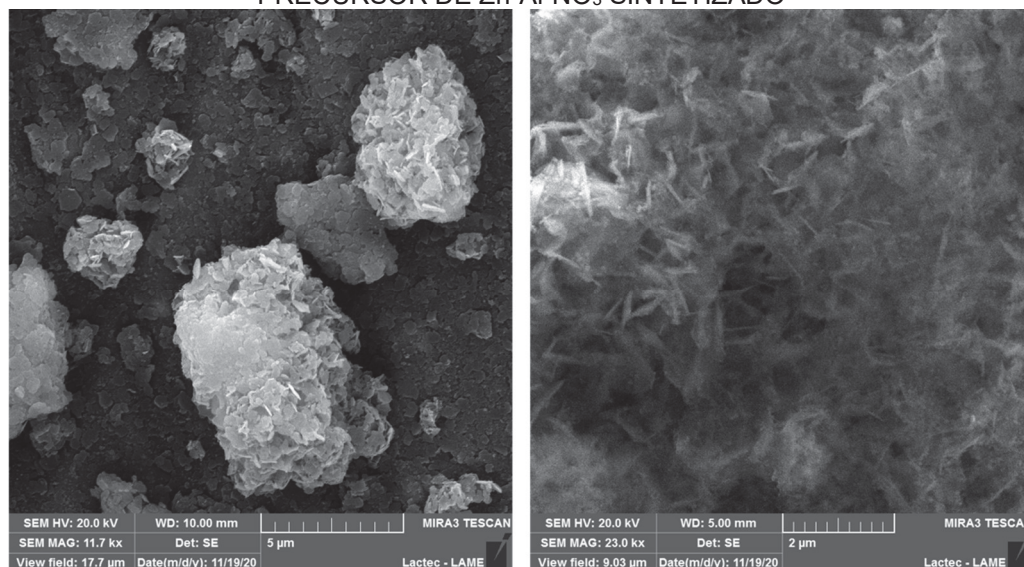


Acima de  $35^\circ$  (110 e 113) os picos foram relativos à organização da estrutura dos hidróxidos de metais mistos nas lamelas (OCCELLI; ROBSON, 1992).

Assim, como o LDH Zn-Al-NO<sub>2</sub> sintetizado, para o LDH comercial observou-se os picos referentes as bandas atribuídas às vibrações de ligação dos metais com o oxigênio nas lamelas em 566 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1380 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao grupamento (N-O); já, a incidência da banda em 1260 cm<sup>-1</sup>, é característica da presença de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; e a banda 1380 cm<sup>-1</sup> condizente ao carbonato intercalado, que também pode ser observado na FIGURA 27A no pico de  $30^\circ$  de  $2\theta$ .

Nas FIGURAS 28 e 29 estão apresentadas as micrografias do LDH precursor Zn-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e do LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub> sintetizados, respectivamente.

FIGURA 28 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH PRECURSOR DE Zn-Al-NO<sub>3</sub> SINTETIZADO



FONTE: A autora (2021).

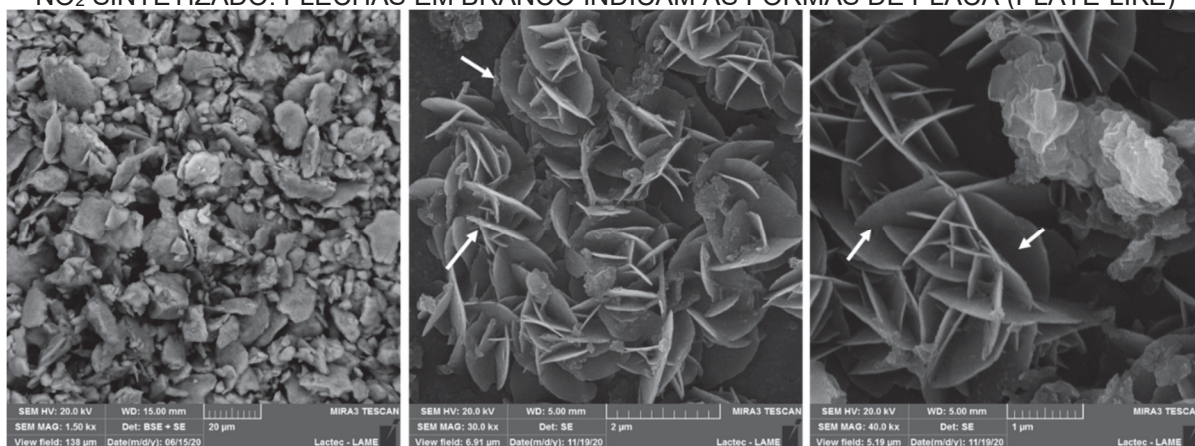
O LDH precursor apresentou partículas mais aglomeradas com formas de placas (*plate-like*) que é característico de um composto lamelar. Essa aglomeração das partículas, pode ter ocorrido, pois não foi realizada a maceração da amostra após a secagem em estufa, devido a utilização desse material para a obtenção do LDH de nitrito. Por outro lado, o LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub>, sintetizado, apresentou formas de placas (*plate-like*), mais visíveis que o material precursor. Estas plaquetas estão orientadas nas várias direções e em alguns pontos foi possível ver que elas se empilharam (setas em branco) e foram semelhantes aos resultados apresentados por Qu et al. (2017), para um LDH de Zn-Al. Tal resultado corroborou com os resultados obtidos por XRD



(FIGURA 25B), no qual os picos de difração obtidos não foram estreitos e definidos, indicando um empilhamento parcialmente desordenado.

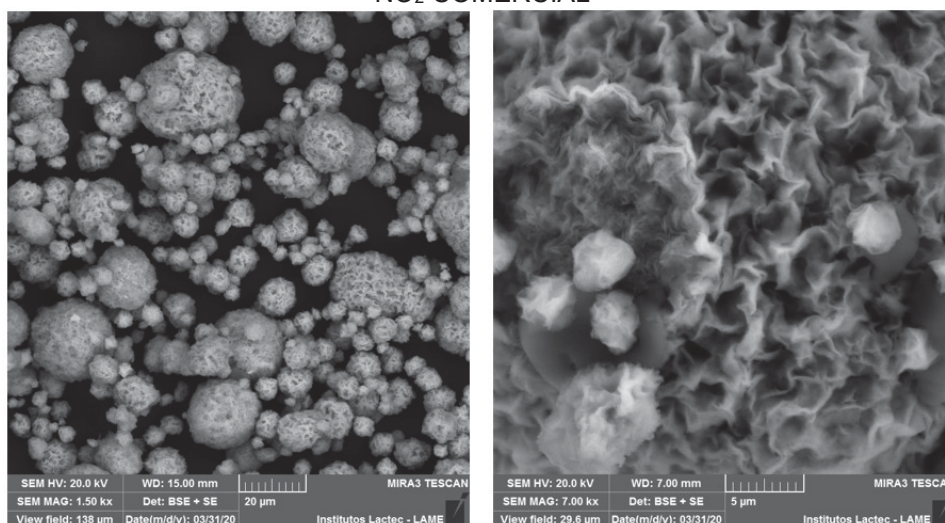
O Zn-Al-NO<sub>2</sub> comercial, apresentou uma morfologia mais organizada, como pode ser observado na FIGURA 30, corroborando com os resultados de XRD (FIGURA 27A), em que o difratograma apresentou picos mais estreitos e definidos que a amostra sintetizada. Os cristais do LDH comercial apresentaram estruturas do tipo “nanoflores”, constituídas por nanoplacas finas e retorcidas, resultados semelhantes aos observados nas pesquisas de Xu et al. (2018), Alibakhshi et al. (2017), Hayatdavoudi; Rahsepar (2017) e Tang et al. (2019).

FIGURA 29 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH DE ZN-AL-NO<sub>2</sub> SINTETIZADO. FLECHAS EM BRANCO INDICAM AS FORMAS DE PLACA (PLATE-LIKE)



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 30 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DO LDH DE ZN-AL-NO<sub>2</sub> COMERCIAL

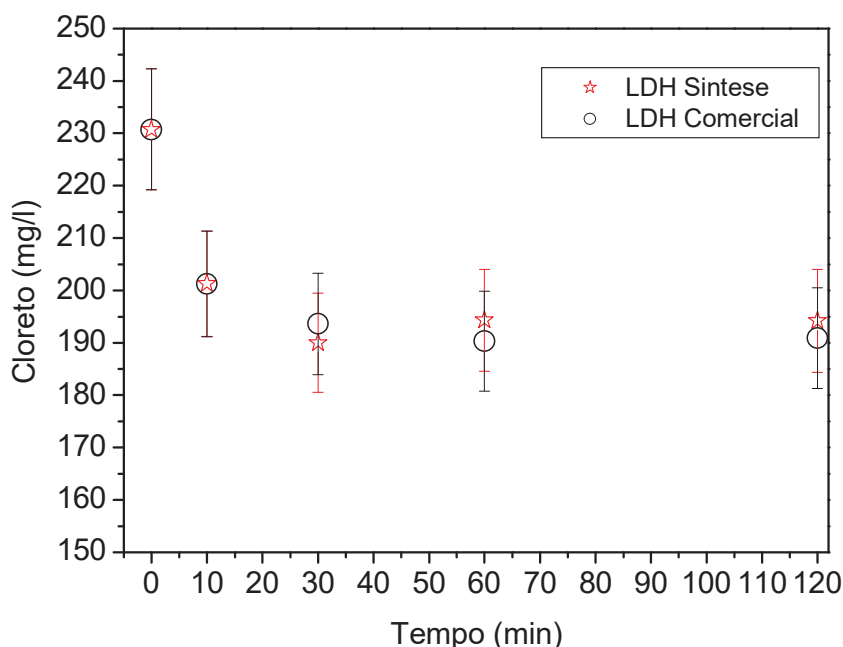


FONTE: A autora (2021).

#### 4.2 CINÉTICA DOS LDH PARA TROCA IÔNICA E PERMEABILIDADE DO REVESTIMENTO DE RESINA POR ÍONS CLORETO

A cinética de intercalação dos íons cloreto pelo LDH de  $\text{Zn-Al-NO}_2$  (sintetizado e comercial) podem ser observadas na FIGURA 31, onde, na ordenada está apresentada a concentração do íon cloreto em relação ao tempo de percolação (abscissa). Um esquema ilustrativo do processo de troca iônica está apresentado na FIGURA 32. A cinética de intercalação, tanto para o LDH sintetizado como para o LDH comercial, se apresentaram estatisticamente iguais, como pode ser observado pela barra de erro dos dados. O mecanismo de troca aniônica funcionou e se iniciou nos primeiros 10 min de análise, comprovando que os LDHs foram sensíveis à presença de íons cloreto. No início da análise, a concentração de cloreto estava próxima à 230 mg/l depois de 120 min, essa concentração foi reduzida para, aproximadamente, 194 mg/l.

FIGURA 31 – RESULTADO DA TROCA ANIÔNICA DOS LDHS  $\text{Zn-Al-NO}_2$  COMERCIAL (○) E SINTETIZADO (☆)

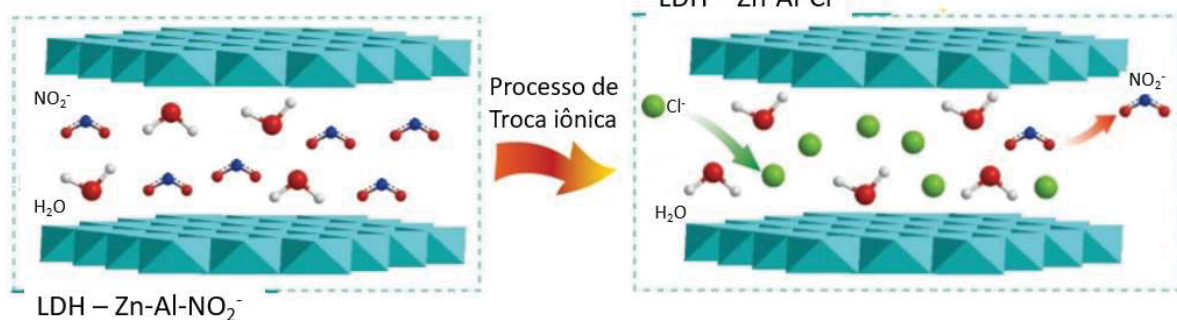


FONTE: A autora (2021).

A capacidade de adsorção de cloreto pelos LDHs foi de 83% (por massa de LDH). A troca não atingiu 100% da capacidade, pois em ambos os LDHs foram identificados a presença do ânion carbonato intercalado, comprovado pela análise de FTIR (FIGURA 26A e FIGURA 27B). Este ânion, por estabilizar melhor e só ser

removido das lamelas do LDH por calcinação em temperatura maior que 350 °C, como relatado por alguns trabalhos da literatura (AY; ZÜMREOGLU-KARAN; TEMEL, 2007; CREPALDI et al., 2002; MAHJOUBI et al., 2017). Assim, o carbonato não permitiu a troca iônica total com os íons cloreto presentes na solução, alterando o desempenho final do produto. O nitrito pode, também, não ter sido todo liberado pois a liberação é governada por um equilíbrio químico e como a solução utilizada foi na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, esse equilíbrio pode ter sido alcançado em aproximadamente 30 min de análise.

FIGURA 32 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE TROCA IÔNICA DE ÍON NITRITO POR CLORETO DO LDH DE ZN-AL  
LDH – Zn-Al-Cl<sup>-</sup>



FONTE: adaptado de YAN et al. (2019).

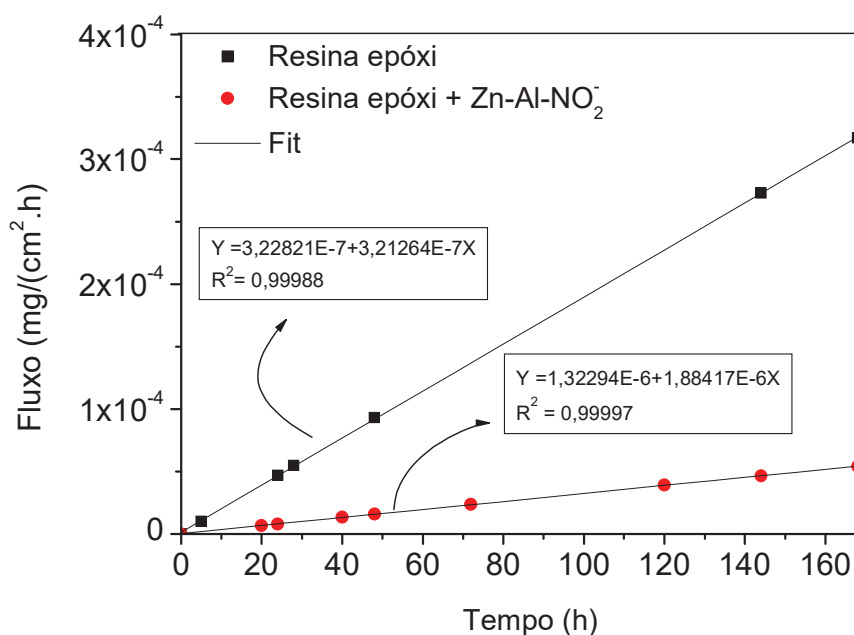
Confirmada a capacidade de troca iônica dos LDHs de Zn-Al-NO<sub>2</sub> comercial e sintetizado, e que ambos apresentaram resultados estatisticamente iguais, eles não foram mais diferenciados, a partir desse tópico, entre o comercial e o sintetizado, haja vista, que ambos se mostraram eficazes como trocadores aniônicos, sendo, então, trabalhados apenas como LDH ou LDH Zn-Al-NO<sub>2</sub>, simplesmente.

Com a EQUAÇÃO 14 e a EQUAÇÃO 15, foi possível obter o fluxo de cloreto que permeou pelas amostras em 168 h de análise. Esses dados estão apresentados na FIGURA 33. O revestimento, contendo LDH, apresentou um fluxo 5,8 vezes menor que o revestimento, contendo apenas a resina epóxi. O fluxo para a amostra de resina epóxi, apresentou uma maior permeabilidade aos íons cloreto, evidenciando que o LDH Zn-Al-NO<sub>2</sub> retardou a permeação e a difusão desses íons, funcionando como um trocador aniônico e como uma “armadilha” para a sua captura, mesmo, quando adicionado na matriz epoxídica. Tedim et al. (2012) reportaram resultados semelhantes para Zn-Al-NO<sub>3</sub>.

O ajuste linear dos dados e a EQUAÇÃO resultante para a amostra de referência se encontram nas equações apresentadas na própria FIGURA 33. Ambos

os ajustes efetuados apresentaram um valor de  $R^2 = 0,999$ . Com esses resultados, pode ser entendido que a adição do LDH na matriz do revestimento funcionou como um promotor da estabilidade, da perspectiva da corrosão, visto que os íons cloretos foram capturados e o nitrito liberado, efeito que atrasou a difusão dos íons cloreto e consequentemente retardando o início da corrosão do metal em que o revestimento é aplicado.

FIGURA 33 – FLUXO DE ÍONS CLORETO PELO REVESTIMENTO DE RESINA EPÓXI (■) RESINA EPÓXI COM ADIÇÃO DE  $Zn-Al-NO_2^-$  (●)

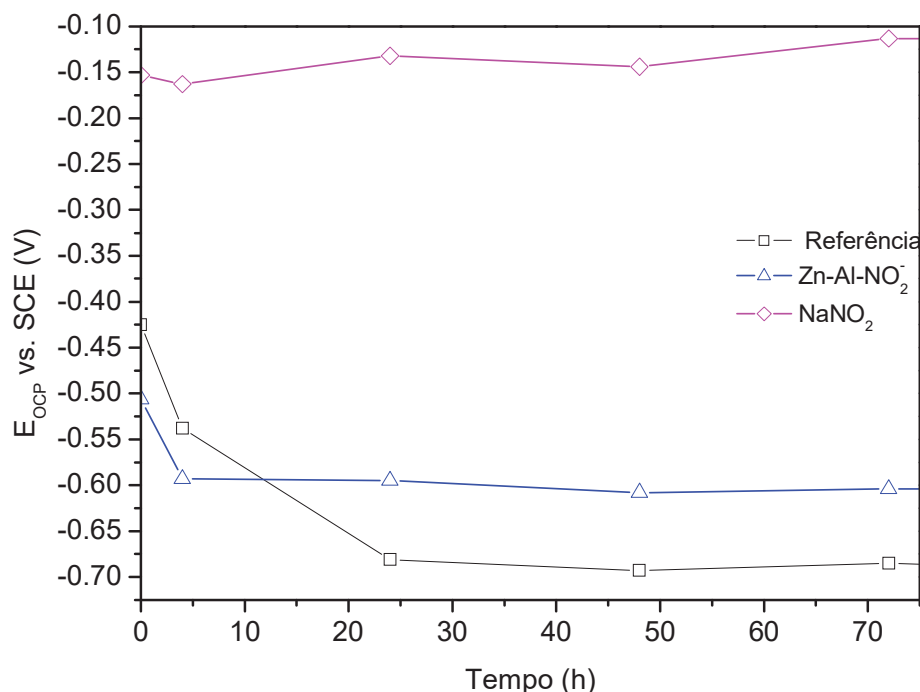


FONTE: A autora (2021).

#### 4.3 RESULTADOS ELETROQUÍMICOS DA INIBIÇÃO DO PROCESSO CORROSIVO DO NITRITO DE SÓDIO E $Zn-Al-NO_2$ LIVRE EM SOLUÇÃO

Antes de avaliar o LDH de  $Zn-Al-NO_2$  como inibidor de corrosão em revestimentos, foi necessário investigar o mecanismo de liberação de nitrito e de inibição do processo corrosivo, do aço carbono 1010, quando livre em solução. Na FIGURA 34, encontram-se as curvas do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de referência (-□-),  $Zn-Al-NO_2$  (-△-) e  $NaNO_2$  (-◇-) por um período de 72 h. As análises foram realizadas em triplicata.

FIGURA 34 – MEDIDAS DE OCP EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS EXPOSTAS EM 0,1 mol L<sup>-1</sup> DE NaCl E NA PRESENÇA DE 400 PPM DE Zn-Al-NO<sub>2</sub> (-△-), NaNO<sub>2</sub> (-◇-) E A AMOSTRA DE REFERÊNCIA (-□-)



\*Desvio padrão máximo:  $\pm 0,03317$  mV

FONTE: A autora (2021).

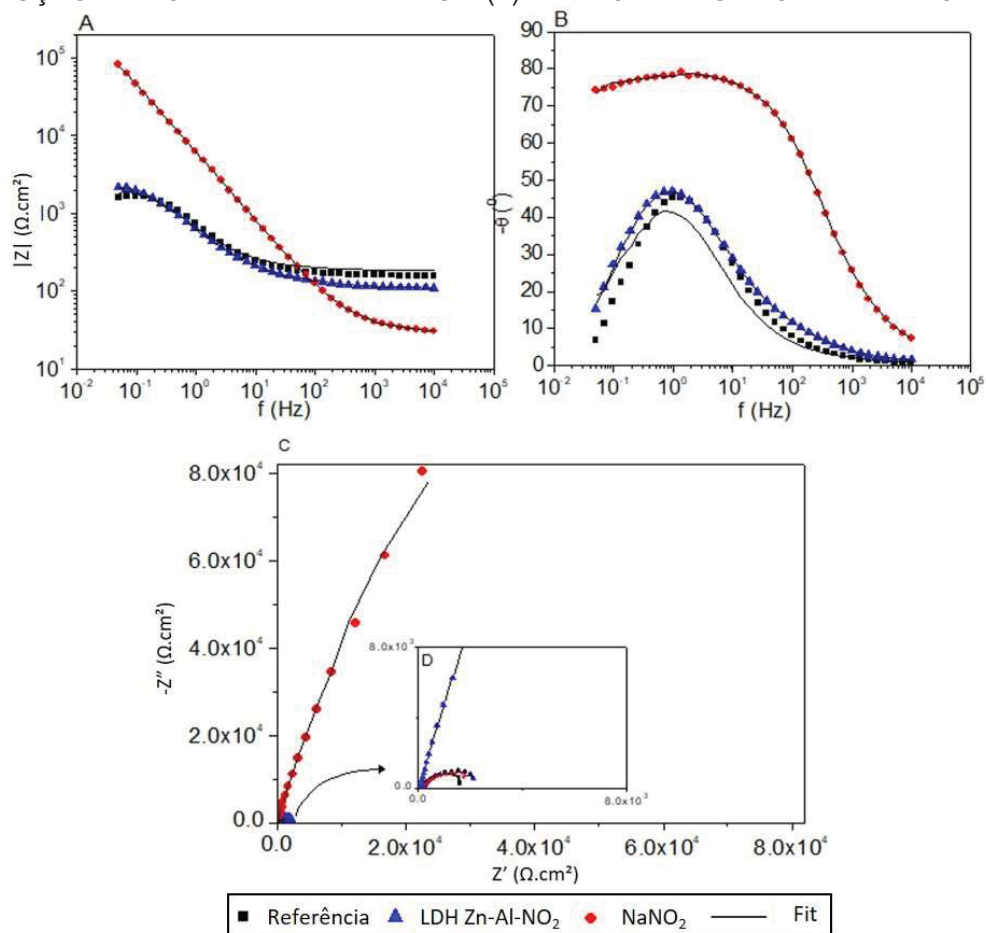
Todas as amostras, da FIGURA 34, apresentaram valores menos negativos que a referência. Isso foi um indicativo de uma menor tendência termodinâmica aos processos de corrosão do aço carbono 1010.

O LDH apresentou um comportamento menos negativo que a amostra de referência, porém, mais negativo que a amostras contendo NaNO<sub>2</sub> livre em solução. Isso pode ter ocorrido pois, o LDH liberou os íons nitrito sob demanda. Ou seja, a liberação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi lenta, o que não ocorreu com o nitrito de sódio livre em solução, uma vez que os 400 ppm de nitrito já se encontravam na solução e reagiram imediatamente quando em contato com o aço carbono. Essa diferença nos valores de OCP, entre a amostra com LDH e a com NaNO<sub>2</sub>, pode ter ocorrido devida a estimativa de 400 ppm de nitrito intercalada no LDH, que foi realizada pela fórmula química apresentada na EQUAÇÃO 12, assumindo que não tinha água intercalada nas lamelas, assim a concentração real de nitrito pode ter sido menor que 400 ppm.

A técnica de EIS também foi utilizada para investigar o processo de inibição das amostras, já citadas. Na FIGURA 35, está representado o diagrama de Bode para o tempo inicial de exposição das amostras de NaNO<sub>2</sub> (●), Zn-Al-NO<sub>2</sub> (▲), e a amostra de referência (■), sem inibidor de corrosão.



FIGURA 35 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) E (D) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR  $\text{NaNO}_2$  (●) E  $\text{Zn-Al-NO}_2$  (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO INICIAL DE EXPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2021).

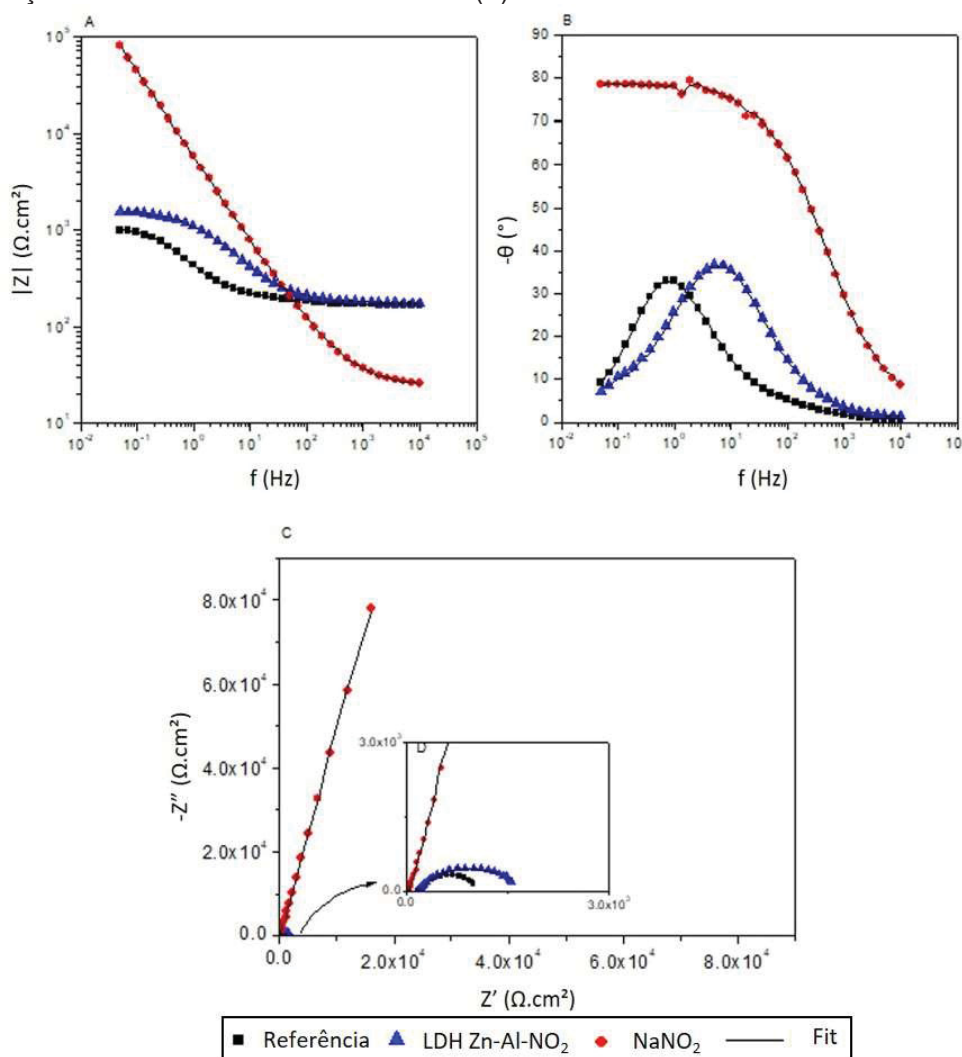
Quando o aço carbono, sem revestimento, foi exposto a soluções aquosas, foi possível verificar um comportamento característico, a presença de um perfil resistivo em altas frequências ( $10^4$ - $10^1$  Hz) e um comportamento menos resistivo em baixas frequências ( $10^1$ - $10^{-1}$  Hz), indicando a formação da dupla camada elétrica.

Em baixas frequências ( $10^{-2}$ - $10^0$  Hz) foi possível observar que a amostra contendo  $\text{NaNO}_2$  apresentou o maior valor de impedância ( $8.36 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), enquanto que a amostra contendo o LDH, apresentou um valor de  $2.26 \times 10^3 \Omega$ , próximo ao valor da referência ( $1,65 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Esse comportamento semelhante da amostra com LDH e a de referência ocorreu, pois no tempo inicial de exposição o LDH ainda não havia iniciado o processo de troca aniônica com a solução, no qual ocorre a liberação dos íons nitrito e intercalação dos íons cloreto, corroborando com os resultados

apresentados na FIGURA 31, em que a cinética de troca iônica se iniciou nos primeiros 10 min de análise.

Na FIGURA 36 está apresentado o diagrama de Bode e Nyquist para o tempo de 24 h de exposição das amostras.

FIGURA 36 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST (D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR  $\text{NaNO}_2$  (●) E  $\text{Zn-Al-NO}_2$  (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO DE 24 H DE EXPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2021).

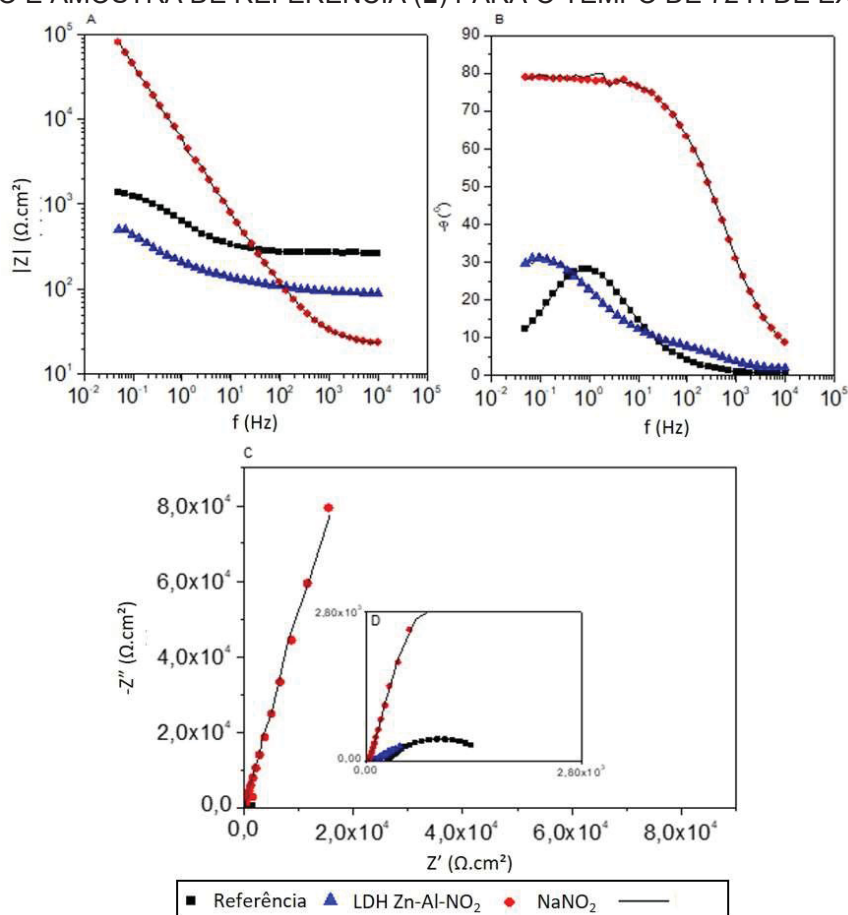
Em 24 h de exposição em baixas frequências ( $10^{-2}$ - $10^0$  Hz), os valores de impedância para amostra contendo  $\text{NaNO}_2$  permaneceram praticamente constantes ( $8.01 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), indicando que não ocorreu formação de óxido de ferro na superfície do aço. Segundo Lee, Kim e Kim (2012), quanto melhor é a adsorção do inibidor na superfície do metal, mais próximo de  $-90^\circ$  fica o ângulo de fase em baixas frequências ( $10^{-2}$ - $10^0$  Hz), como pode ser observado nas FIGURAS 35B, FIGURAS 36B e



FIGURAS 37B para a amostra contendo  $\text{NaNO}_2$ , indicando que o  $\text{NaNO}_2$  se adsorveu na superfície do aço, impedindo a oxidação do ferro, ao menos nas 72 h de exposição. Em frequências intermediárias ( $10^0$ - $10^2$  Hz), na FIGURA 36B, após 24 h de imersão, observou-se um aumento do valor de ângulo da fase, tanto para a amostra de referência (de  $-45.3^\circ$  para  $-33.3^\circ$ ) quanto para a amostra contendo LDH ( $-47^\circ$  para  $-36.6^\circ$ ). Esse aumento no ângulo de fase foi referente à formação de óxido de ferro na superfície das amostras.

Na FIGURA 37 está apresentado o diagrama de Bode e Nyquist para o tempo de 72 h de exposição das amostras.

FIGURA 37 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST(D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO EXPOSTAS EM NaCl COM INIBIDOR  $\text{NaNO}_2$  (●) E  $\text{Zn-Al-NO}_2$  (▲), LIVRES EM SOLUÇÃO E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (■) PARA O TEMPO DE 72 H DE EXPOSIÇÃO

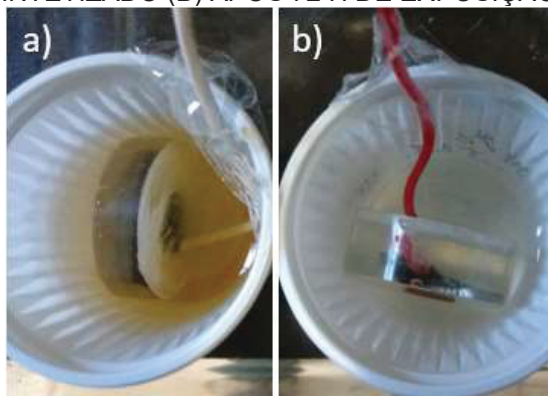


FONTE: A autora (2021).

Após 72 h de exposição a amostra de referência apresentou um aumento no valor de impedância em baixas frequências ( $10^{-2}$ - $10^0$  Hz) de, aproximadamente,  $974 \Omega \cdot \text{cm}^2$  em 24 h para  $1482 \Omega \cdot \text{cm}^2$  em 72 h de exposição, mantendo-se próximo do valor

de impedância no tempo inicial de exposição ( $1732 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Isso ocorreu, devido à formação de um óxido de ferro menos compacto e solúvel na superfície da amostra de referência, que se dissolveu no eletrólito (solução de NaCl), ocasionando a perda de massa do metal, como pode ser observado na FIGURA 38A. A morfologia desse óxido está apresentada na micrografia da FIGURA 39, segundo alguns estudos, se trata da formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), o que foi comprovado com os resultados obtidos pela técnica de XRD, apresentado na FIGURA 41A (DE LA FUENTE et al., 2016; SU et al., 2020). Esse processo não ocorreu com a amostra contendo LDH. Nesta amostra, a análise da micrografia da superfície exposta mostrou que o óxido formado se mostrou mais compacto (FIGURA 38B). Isto pode ter contribuído com o resultado apresentado na imagem da FIGURA 38B, na qual não foi verificada a mudança de cor da solução ou mesmo um processo de precipitação de algum óxido superficial do corpo de prova, tal como observado na FIGURA 38A, já comentado. No entanto, foi verificada uma diminuição do valor de  $1,58 \times 10^3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$  em 24 h de exposição para  $5,18 \times 10^2 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$  em 72 h de exposição. Resultado, esse, que pode indicar que o LDH estabilizou a troca iônica com os íons da solução, corroborando com os resultados de troca iônica apresentados na FIGURA 31, que em 120 min já havia estabilizado a troca dos íons com a solução. Essa estabilização prolongada pode ter ocorrido pela agitação realizada no sistema de troca iônica, procedimento não utilizado para as amostras livre em solução em contato com o aço carbono.

FIGURA 38 – REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA (A) E CONTENDO Zn-AI- $\text{NO}_2$  SINTETIZADO (B) APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM NaCl

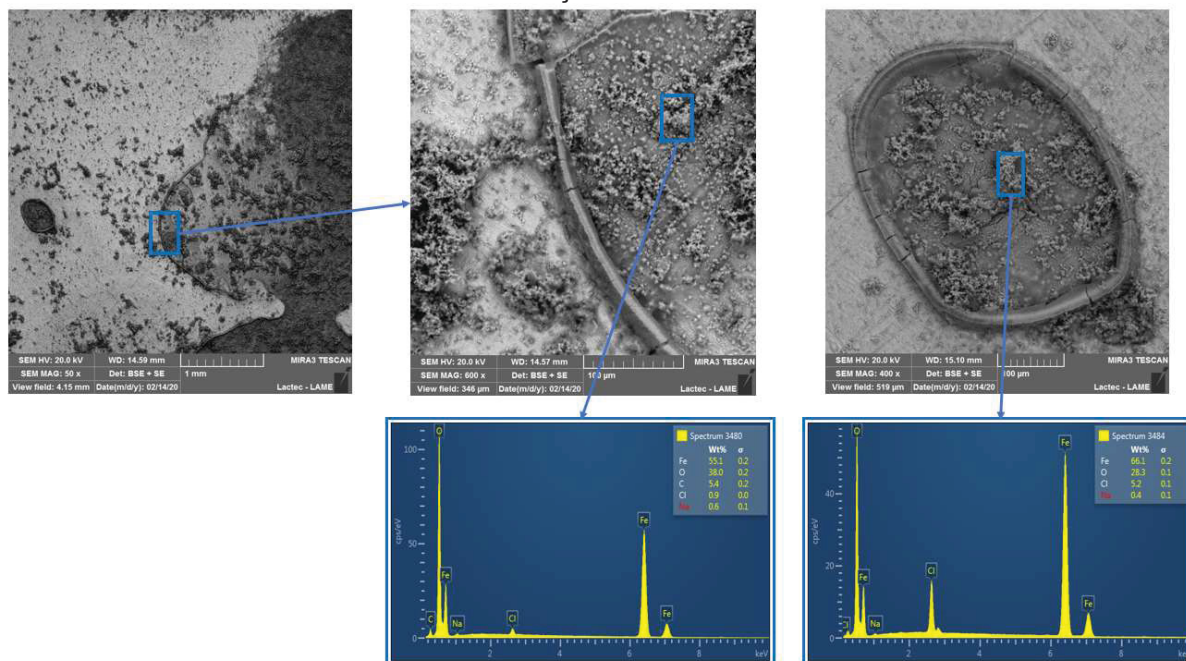


FONTE: A autora (2021).

O filme de óxido compacto obtido na amostra contendo LDH (FIGURA 40) pode ter ocorrido pela presença do próprio LDH, que se adsorveu na superfície do aço carbono fazendo com que o óxido se formasse por cima do LDH adsorvido, como

pode ser observado na FIGURA 40D. A presença do LDH foi evidenciada pelos resultados de EDS, em que foi possível encontrar Zn e Al na composição do óxido formado na superfície do aço carbono, elementos, estes, encontrados na composição das lamelas do LDH.

FIGURA 39 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME DE ÓXIDO DE FERRO FORMADO PARA A AMOSTRA DE REFERÊNCIA APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl



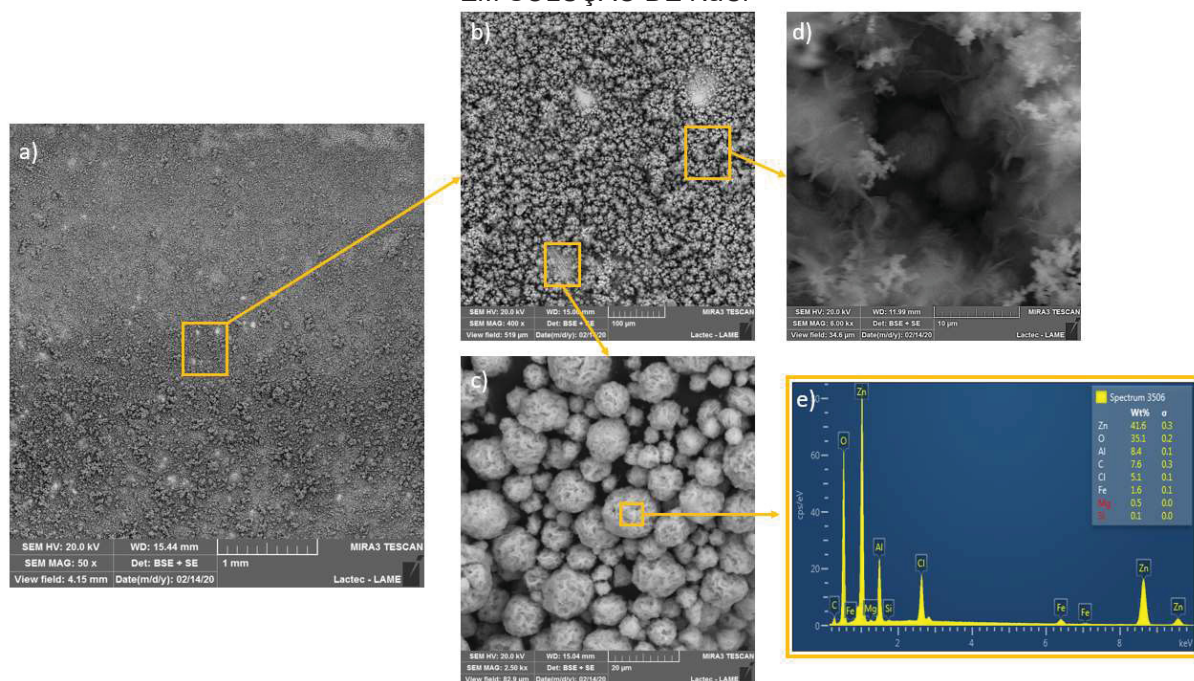
FONTE: A autora (2021).

Como sugerido por Morcillo et al. (2011) e De La Fuente et al. (2016), a morfologia apresentada na FIGURA 39 pode representar a fase do óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou seja, a magnetita. A camada de óxido formada, geralmente, consiste de duas regiões, uma interna, formada de  $\text{FeOOH}$  amorfo e magnetita cristalina e a parte externa que consiste em camadas cristalinas de  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  (goetita),  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  (lepidocrocita),  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), formando, ainda, o  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (limonita) e o  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  (akaganita) (ANAISSI; CARLO; TOSHIO, 2009; DE LA FUENTE et al., 2016). Como ocorreu a dissolução dos óxidos formados na camada externa na amostra de referência, foi possível observar a magnetita na superfície do aço carbono 1010.

Nas micrografias da FIGURA 40 foi possível observar que o óxido formado foi mais compacto do que o da amostra de referência, apresentando uma distribuição uniforme por todas as amostras. O LDH se adsorveu na superfície do metal e o óxido

se formou por cima dos LDHs, como pode ser observado na imagem “D” da FIGURA 40.

FIGURA 40 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME DE ÓXIDO DE FERRO FORMADO PARA A AMOSTRA CONTENDO Zn-Al-NO<sub>2</sub> APÓS 72 H DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl

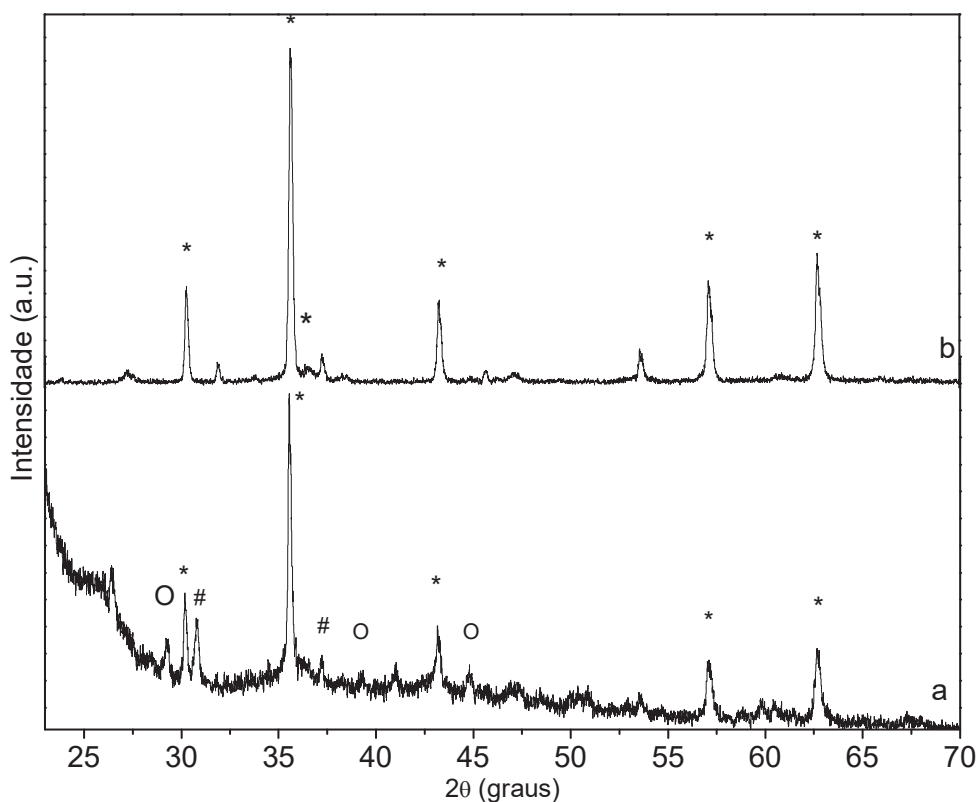


FONTE: A autora (2021).

Os LDHs, também, foram encontrados na superfície do aço, em que ainda não havia formação do filme de óxido (FIGURA 40D). Com a análise semi-quantitativa de EDS, observou-se a presença de Zn e Al, que estão presentes na lamela do LDH. Com base nos resultados obtidos pela troca iônica e apresentados na FIGURA 31, a presença do cloro pode indicar que já havia ocorrida a troca iônica com a solução, liberando o nitrito, o que facilitou na formação do filme de óxido compacto. Porém, devido a uma limitação técnica do EDS, que não detecta os elementos químicos com baixo número atômico como o carbono, o nitrogênio, o oxigênio e o flúor, não foi possível observar o grupo NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Como o LDH influenciou no crescimento do filme, não foi possível caracterizar esses óxido pelas morfologias, como sugerido nas pesquisas de De La Fuente et al. (2016) e Morcillo et al. (2011). Porém, com a técnica de XRD foi possível obter a fase de óxido formada na superfície do aço carbono, resultado apresentado na FIGURA 40A.

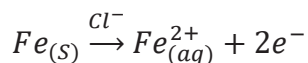
Na FIGURA 41, encontram-se os difratogramas dos óxidos formados na superfície do aço carbono para a amostra com LDH livre em solução (FIGURA 41A) e para a amostra de referência (FIGURA 41B).

FIGURA 41 – PADRÃO DE DRX PARA OS ÓXIDOS FORMADOS NA AMOSTRA COM LDH LIVRE EM SOLUÇÃO (A) E NA AMOSTRA DE REFERÊNCIA (B). EM QUE (\*) MAGNETITA, (#) MAGHEMITA E (O) CARBONATO ( $\text{Zn-Al-CO}_3^{2-}$ )

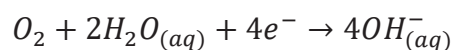


FONTE: A autora (2021).

Na amostra de referência (FIGURA 41B), foi possível observar a predominância da formação da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), identificada como (\*). A formação da magnetita seguiu uma série de etapas reacionais correspondentes à corrosão do ferro e que podem ser descritas pelas EQUAÇÕES 25-28. Inicialmente, o ferro é oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$ , cuja etapa é acelerada pela presença de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e em presença de água forma o oxihidróxido de ferro ( $\text{FeOOH}$ ) que, posteriormente, forma a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (SILVA et al., 2014).

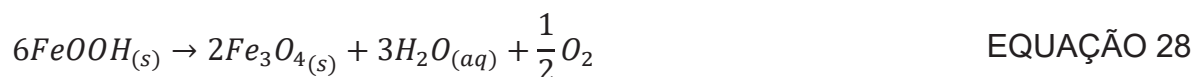


EQUAÇÃO 25



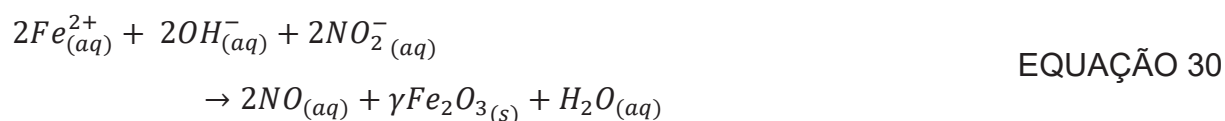
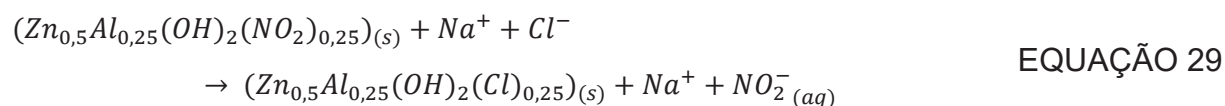
EQUAÇÃO 26





No caso da amostra contendo LDH, foi observada a presença da magnetita, com menor intensidade do que na referência e encontrou-se também a formação da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identificado como (#) nos difratogramas (FIGURA 41), que tem a estrutura cristalina cúbica, tipo espinélio invertido que é semelhante à da magnetita. A maioria dos picos de XRD da maghemita ficou sobreposta a da magnetita, assim, os óxidos formados, na amostra contendo LDH, podem ser uma mistura dessas duas fases (SU et al., 2020; ZUO et al., 2019). Os picos identificados por (O) podem estar relacionados ao carbonato que foram intercalados nas lamelas do LDH. Além do LDH ter liberado os íons nitrito, capturou os íons cloreto presentes na solução, evitando que ocorresse a reação de dissolução do ferro, pois ele se adsorveu na superfície do metal auxiliando na formação de uma camada de óxido protetora e compacta, como pode ser observado na FIGURA 40A.

Com a adição do LDH no sistema, as etapas iniciais foram as mesmas descritas nas EQUAÇÕES 25 e 26, mas, neste caso, o composto ( $\text{Zn-Al-NO}_2$ ) se adsorveu na superfície do aço carbono, capturando os íons cloreto e liberando o  $\text{NO}_2$ , conforme descrito na EQUAÇÃO 29. O nitrito interagiu com o ferro facilitando a formação de um óxido passivo e que atua como uma película protetora, a maghemita (EQUAÇÃO 30) (SU et al. 2020; ZUO et al. 2019). Além da formação da maghemita, conforme descrito na EQUAÇÃO 30, ocorreram, também, as reações descritas nas EQUAÇÕES 27 e 28, como evidenciado pelo XRD, onde além da formação da maghemita, ocorreu também a formação da magnetita, mas, em menor quantidade, uma vez que o  $\text{Fe}^{2+}$  compõe os dois compostos (maghemita e magnetita).



Mesmo o LDH livre em solução não apresentando uma curva dos valores de impedância igual ao do inibidor  $\text{NaNO}_2$ , proporcionou a formação de um filme compacto na superfície do aço carbono, capturando os íons cloreto e liberando íons nitrito, como representado na FIGURA 32. Essa liberação dos íons nitrito facilitou a formação de um óxido não solúvel. Assim, a presença de LDH em matriz de sistema de barreira orgânica, que liberam o inibidor de corrosão nitrito, pode ser utilizado, pois caso haja uma falha nessa barreira, o nitrito pode auxiliar na formação de um filme passivo e compacto na superfície do aço, impedindo também a penetração de íon cloreto devido a propriedade de troca iônica do LDH.

#### 4.4 RESULTADOS DO EFEITO DE BARREIRA DE REVESTIMENTOS EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH DE $\text{Zn-Al-NO}_2$ EXPOSTO EM INTEMPERISMO ARTIFICIAL

Confirmada a eficácia dos LDHs de  $\text{Zn-Al-NO}_2$  como trocadores iônico e inibidores de corrosão, quando expostos à solução contendo íons cloreto, foi, então, analisada, também, a sua aplicação na matriz epoxídica.

Na FIGURA 42, estão apresentados os diagramas de Bode e de Nyquist (plano complexo) para as amostras de aço carbono revestidas de resina epóxi com e sem a adição de  $\text{Zn-Al-NO}_2$ . Como já comentado no capítulo anterior, as amostras de referência e com LDH com espessura de 80 e 250  $\mu\text{m}$  foram expostas à solução de 5% de  $\text{NaCl}$ , enquanto que as outras foram expostas a solução de 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  e tempos de exposição diferenciados para avaliar a resposta do revestimento. Isso foi desenvolvido para adicionar como dados de entrada da ANN com a máxima quantidade de parâmetros e resultados de resistência do revestimento ( $R_f$ ), de forma a melhorar o treinamento da rede e para se obter um melhor desempenho nas respostas em análise real de casos de extrapolação.

Na FIGURA 42B no diagrama de Bode de ângulo de fase, observou-se que as amostras de referência com espessura de revestimento de 200  $\mu\text{m}$  imersas (0,1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{NaCl}$ ), por 4500 h (+) e, também, a amostra de referência, com espessura de 80  $\mu\text{m}$  imersa (5%  $\text{NaCl}$ ) por 160 h ( $\Delta$ ) apresentaram um perfil diferente. A amostra de referência com espessura de revestimento de 200  $\mu\text{m}$ , apresentou em altas frequências ( $10^4$ - $10^2$  Hz) um valor de ângulo de fase ( $\text{CPE}_f$ ) próximo de -90, o que foi um indicativo de que as propriedades de barreira estavam intactas (DEFLORIAN et

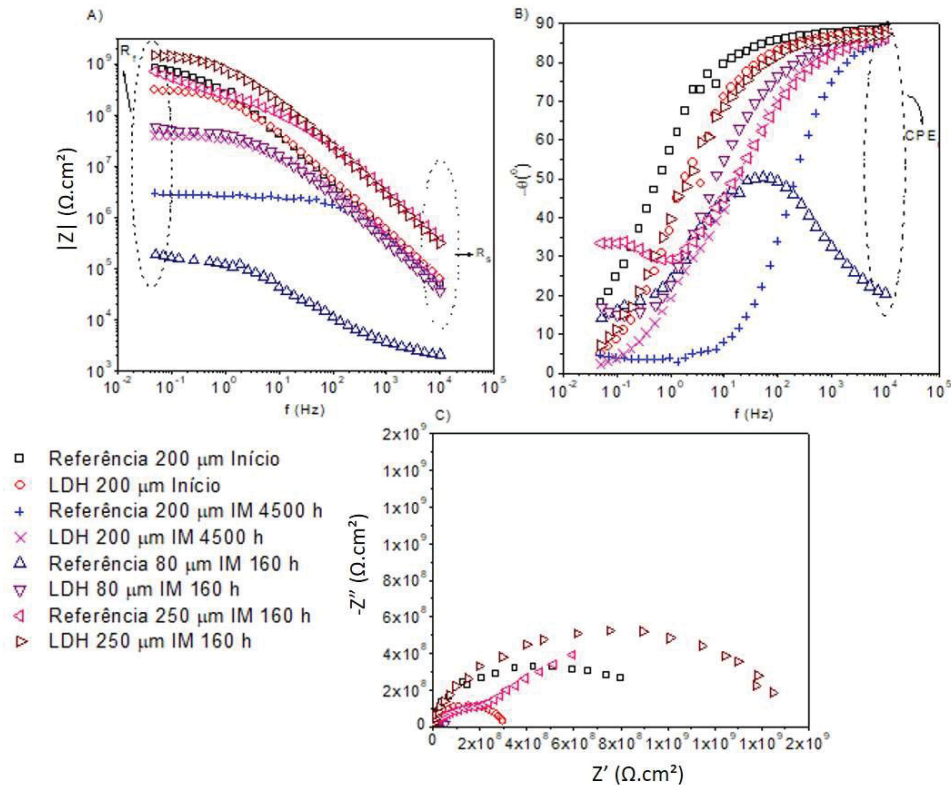


al., 1999; WALTER, 1986). Porém, como o perfil da curva de ângulo de fase foi diferente das outras analisadas em conjunto com um valor de impedância do diagrama de Bode mais baixo, como ilustrado na FIGURA 42A ( $|Z|$  versus  $\log f$ ), na ordem de magnitude de  $3,12 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , pode-se inferir que houve a permeação de eletrólito pelo revestimento, chegando ao substrato metálico.

A amostra de referência com  $80 \mu\text{m}$  ( $\Delta$ ) apresentou um valor de ângulo de fase (FIGURA 42B) de  $-20,6^\circ$  ( $\text{CPE}_f$ ) em altas frequências ( $10^4$ - $10^2$  Hz), indicando uma possível degradação e perda das propriedades de barreira do revestimento (SENISKI et al. 2020). Em frequências intermediárias ( $10^2$ - $10^0$  Hz) observou-se a presença de uma constante de tempo que indica a precipitação de produtos do processo corrosivo do aço carbono, que ficaram aprisionados entre o substrato metálico e o revestimento, tal como reportado na literatura (FASTRUP; SAARNAK, 1988). Os resultados gráficos da FIGURA 37 e FIGURA 39, mostraram que esse óxido era solúvel e pouco aderente ao substrato metálico, assim a formação deste, ocasionou a delaminação e o empolamento do revestimento.

Já, a amostra contendo LDH com espessura de  $80 \mu\text{m}$  ( $\nabla$ ) apresentou uma constante de tempo em baixas frequências ( $10^0$ - $10^{-1}$  Hz), podendo indicar um atraso na difusão tanto da água quanto dos íons cloreto, quando comparados com os resultados obtidos pelo revestimento de referência. Esse atraso na difusão está relacionado com o LDH e a sua propriedade de troca iônica, que com o estímulo, capturou os íons cloreto e liberou o nitrito formando um óxido protetor na superfície do aço carbono. Tal fato, corroborou com os resultados apresentados na FIGURA 38 e FIGURA 40, em que o LDH livre em solução facilitou a formação de um óxido compacto e insolúvel na superfície do metal dificultando a chegada dos íons cloreto, que funcionaram como catalisadores à degradação do aço carbono (LI; HIHARA, 2016; SENISKI et al., 2020).

FIGURA 42 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A e B) e NYQUIST (C) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, EM DIFERENTES ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH EXPOSTAS EM IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>; IM: amostras expostas em imersão em solução de NaCl; 200, 80 e 250 μm: espessura do revestimento.

Apesar de não ter as propriedades de barreira afetadas em altas frequências ( $10^4$ - $10^2$  Hz) a amostra de referência com 250 μm exposta em imersão (5% de NaCl) por 160 h (□), apresentou, em baixas frequências ( $10^0$ - $10^{-1}$  Hz), uma constante de tempo que pode estar relacionada ao início do processo corrosivo do substrato metálico, o qual ainda não havia afetado o revestimento.

Nas demais amostras não foram observadas constantes de tempo em regiões intermediárias ( $10^2$ - $10^0$  Hz) e de baixa frequência ( $10^0$ - $10^{-1}$  Hz), o que pode indicar que nos tempos de exposição avaliados não houve acúmulo de produtos de corrosão, provavelmente, devido a atuação do LDH que proporcionou a captura dos íons cloreto e a formação do óxido protetor no aço carbono. A constante que caracteriza a formação do óxido pode ter sido sobreposta à constante de tempo característica à barreira do revestimento orgânico (CALDERÓN-GUTIERREZ; BEDOYA-LORA, 2014; MISZCZYK; DAROWICKI, 2018).

Na TABELA 4, estão apresentados os dados da resistência do revestimento ( $R_f$ ) para as amostras imersas em solução de 5% de NaCl e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Já na TABELA 5, estão apresentados os dados de resistência do revestimento para as amostras expostas em imersão em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

TABELA 4 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_f$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 80 E 250  $\mu$ M DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM 5% DE NaCl

Tempo de imersão (h)	Revestimento 80 $\mu$ m		revestimento 250 $\mu$ m	
	Referência $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	LDH $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	referência $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	LDH $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
0	2,68x10 <sup>7</sup>	1,71x10 <sup>8</sup>	2,64x10 <sup>9</sup>	8,91x10 <sup>9</sup>
24	1,32x10 <sup>7</sup>	8,45x10 <sup>7</sup>	1,14x10 <sup>9</sup>	3,87x10 <sup>9</sup>
72	4,73x10 <sup>5</sup>	9,91x10 <sup>7</sup>	8,15x10 <sup>8</sup>	2,29x10 <sup>9</sup>
160	2,79x10 <sup>4</sup>	6,64x10 <sup>7</sup>	7,10x10 <sup>8</sup>	1,47x10 <sup>9</sup>

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: referência, aço carbono revestido de resina epóxi; LDH, aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>

TABELA 5 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_f$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200  $\mu$ M DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO EM 0,1 MOL L<sup>-1</sup> DE NaCl

Tempo de imersão (h)	Revestimento 200 $\mu$ m	
	Referência $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	LDH $R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
0	8,55x10 <sup>8</sup>	1,63x10 <sup>8</sup>
48	2,63x10 <sup>8</sup>	5,02x10 <sup>7</sup>
96	1,42x10 <sup>8</sup>	2,64x10 <sup>7</sup>
240	2,71x10 <sup>7</sup>	8,32x10 <sup>6</sup>
360	2,22x10 <sup>7</sup>	1,04x10 <sup>7</sup>
552	1,93x10 <sup>7</sup>	9,28x10 <sup>6</sup>
1000	3,59x10 <sup>7</sup>	2,05x10 <sup>7</sup>
1300	1,12x10 <sup>7</sup>	1,10x10 <sup>7</sup>
2000	2,78x10 <sup>7</sup>	2,46x10 <sup>7</sup>
2600	6,86x10 <sup>7</sup>	7,43x10 <sup>7</sup>
3200	5,23x10 <sup>6</sup>	4,09x10 <sup>7</sup>
4500	3,12x10 <sup>6</sup>	3,89x10 <sup>7</sup>

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: referência, aço carbono revestido de resina epóxi; LDH, aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>

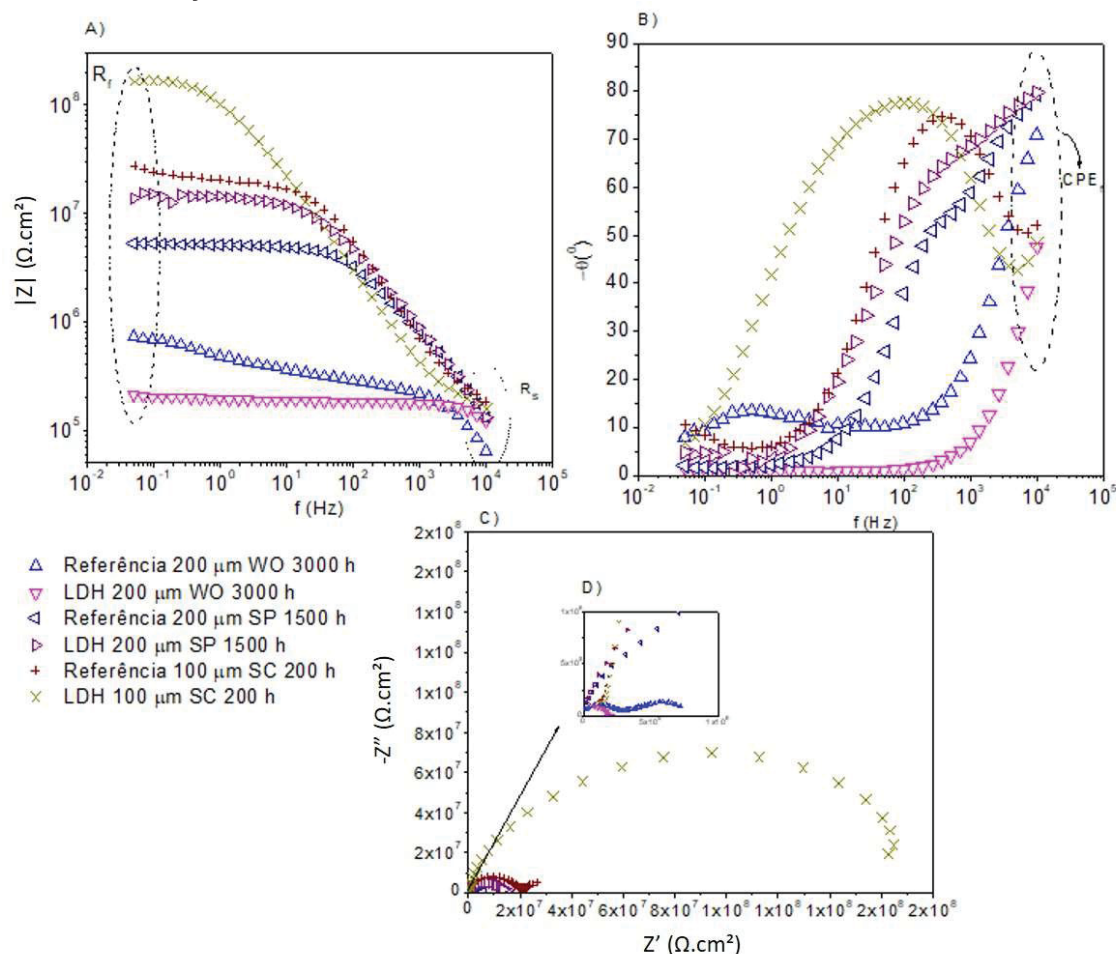
Para os resultados das amostras apresentadas na TABELA 4 e na TABELA 5, foi possível observar que nas primeiras horas de imersão o revestimento contendo LDH tendeu a diminuir em uma ordem de magnitude o valor da resistência do revestimento, com exceção da amostra com espessura de revestimento de 250  $\mu$ m,

que permaneceu constante nas 160 h de análise. Por outro lado, nas amostras de referência essa diminuição foi observada em 72 h de análise.

As amostras revestidas com e sem adição de LDH com diferentes espessuras, foram, também, expostas em câmara de intemperismo. Como comentado anteriormente, em câmara de névoa salina e weather O-meter foram expostas placas com revestimento de 200  $\mu\text{m}$  e na câmara de sulfato foram expostas placas com revestimento de 100  $\mu\text{m}$ , para avaliar a resposta dos revestimentos e para obter valores de diferentes parâmetros de exposição no modelo de ANN. Os resultados de EIS para essas amostras estão apresentados na FIGURA 43.

As amostras expostas em câmara de sulfato, apresentaram um valor de ângulo de fase (FIGURA 43B) de  $-52^\circ$  para a amostra de referência (+) e  $-48^\circ$  para a amostra com adição de LDH (X), juntamente com as constantes de tempo em frequências intermediárias ( $10^2$ - $10^0$  Hz), pode indicar a precipitação de produtos do processo corrosivo do aço carbono. Esses produtos ficaram aprisionados entre o substrato metálico e o revestimento (FASTRUP; SAARNAK, 1988). Porém, na FIGURA 43A, o valor de impedância ( $|Z|$ ) para a amostra com LDH foi maior, de  $1,83 \times 10^8$  a  $2,78 \times 10^7 \Omega$  para a amostra de referência. Em função deste resultado, pode-se considerar duas hipóteses (i) que houve a formação de uma camada de óxido protetora na superfície do aço carbono da amostra contendo LDH, já para a amostra de referência considerou-se haver a formação de um filme de óxido pouco aderente ao substrato metálico, facilitando a degradação do revestimento, formando regiões de delaminação e empolamento; (ii) esse resultado pode também ser referente a absorção de água pelo revestimento, ou seja, essa constante de tempo pode estar relacionada com a diferenciação das camadas do revestimento, conforme os resultados apresentados na TABELA 6, para a resistência do revestimento com o tempo de exposição, o qual para a amostra de referência apresentou valor menor de  $R_f$  que a amostra contendo LDH.

FIGURA 43 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B), NYQUIST (C) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS DO DIAGRAMA DE NYQUIST (D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, EM DIFERENTES ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH EXPOSTAS EM CÂMARAS DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>; 200 e 100 μm: espessura dos revestimentos; WO amostras expostas em câmara de Weather O-meter; SP: Amostras expostas em câmara de nevoa salina; SC: amostras expostas em camada de sulfato.

Ainda, no ângulo de fase da FIGURA 43B, em altas frequência ( $10^4$ - $10^2$  Hz), foi possível observar que as amostras com LDH expostas em névoa salina apresentaram um valor de  $-79,9^\circ$ . Já, para a amostra referência este valor foi de  $-79,3^\circ$ , indicando que a exposição em nevoa salina foi mais agressiva para o revestimento que a imersão em solução (FIGURA 43B), uma vez que os valores do ângulo de fase para imersão foram, próximos, de  $-85^\circ$  para ambas as amostras. Isso ocorreu, devido ao ciclo de molhagem e secagem e à diferença de temperatura ( $25^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ ) que as amostras foram submetidas na câmara de nevoa salina. Essa diferença no ângulo de fase foi ainda maior para as amostras expostas em câmara de

weather O-meter. Para a amostra de referência, o valor de ângulo de fase em altas frequências foi de  $-70^\circ$  e para a amostra contendo LDH foi de  $-47^\circ$ . Neste caso, considerou-se que os efeitos cíclicos, em conjunto com a exposição ao arco xênon prejudicaram o efeito de barreira da resina epóxi, pois degradou a cadeia polimérica fazendo com que ocorresse perda de água e formasse falhas no revestimento, permitindo que o eletrólito penetrasse com maior facilidade. Após a exposição a câmara de weather O-meter, ocorreu a cisão da cadeia molecular na superfície do polímero, gerando fragmentos e sua ramificação com alto peso molecular. A fragilização dessas ramificações pode ter sido o principal motivo pelo aparecimento das microfissuras, como também reportado na literatura (KAMEDA; FUBASAMI; YOSHIOKA, 2012).

TABELA 6 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_f$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 100  $\mu\text{m}$  DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE SULFATO

Tempo de exposição (h)	Sulfato	
	Revestimento 100 $\mu\text{m}$	
	Referência $R_f$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	LDH $R_f$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
0	$6,21 \times 10^8$	$5,33 \times 10^8$
24	$1,31 \times 10^8$	$1,82 \times 10^8$
48	$2,04 \times 10^8$	$1,59 \times 10^8$
72	$2,09 \times 10^8$	$1,41 \times 10^8$
200	$2,78 \times 10^7$	$1,83 \times 10^8$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al- $\text{NO}_2$

Na TABELA 7, estão apresentados os valores de  $R_f$  para as amostras expostas em câmara de nevoa salina e weather O-meter. Tanto a amostras de referência, quanto a amostra contendo LDH expostas em câmara de weather O-meter apresentaram valores de  $R_f$  menores que as amostras expostas em nevoa salina, evidenciando que o arco xenon (exposição artificial ao espectro de raios solares) foi mais agressivo para os revestimentos à base de resina epóxi do que os íons cloreto, em si. As amostras com LDH apresentaram valores de  $9,91 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$  de  $R_f$ , enquanto que a amostra referência apresentou um valor de  $5,60 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Os revestimentos com e sem LDH, após 3000 h de exposição em câmara de weather O-meter, apresentaram microfissuras nas superfícies, as quais possivelmente permitiram que eletrólito penetrasse até a superfície do metal, diminuindo a resistência



do revestimento. Essas microfissuras podem ser observadas nas micrografias da FIGURA 44 e FIGURA 45. As microfissuras que se formaram no revestimento com LDH (FIGURA 45) foram mais alargadas, e como sugerido pelos resultados de EIS para a resistência do filme, mais profundas, apresentando uma distribuição de poros de 14,76% enquanto que a amostra de referência apresentou uma distribuição de 11,59% (valores obtidos pelo software ImageJ). Mostrando que a adição de LDH pode ter criado defeitos no volume da resina, criando possíveis tensões internas no revestimento, o que influenciou e intensificou a degradação da resina epóxi, corroborando com os resultados de EIS da FIGURA 43A e da TABELA 7, em que o revestimento com LDH foi o que apresentou menor valor, de  $9,91 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para a  $R_f$ .

TABELA 7 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ( $R_f$ ) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200  $\mu\text{m}$  DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE NEVOA SALINA E WEATHER O-METER

Weather O-meter			Nevoa salina		
Tempo de exposição (h)	Revestimentos 200 $\mu\text{m}$		Tempo de exposição (h)	Revestimento 200 $\mu\text{m}$	
	Referência $R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	LDH $R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		Referência $R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	LDH $R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
500	$1,36 \times 10^9$	$1,01 \times 10^9$	24	$2,49 \times 10^9$	$1,40 \times 10^9$
1000	$5,51 \times 10^6$	$9,34 \times 10^5$	216	$1,06 \times 10^8$	$2,57 \times 10^8$
2000	$2,40 \times 10^6$	$3,79 \times 10^5$	624	$5,28 \times 10^8$	$4,72 \times 10^8$
2500	$2,40 \times 10^6$	$3,21 \times 10^5$	1100	$1,98 \times 10^8$	$2,63 \times 10^8$
3000	$5,60 \times 10^6$	$9,91 \times 10^4$	1500	$2,47 \times 10^7$	$7,09 \times 10^8$

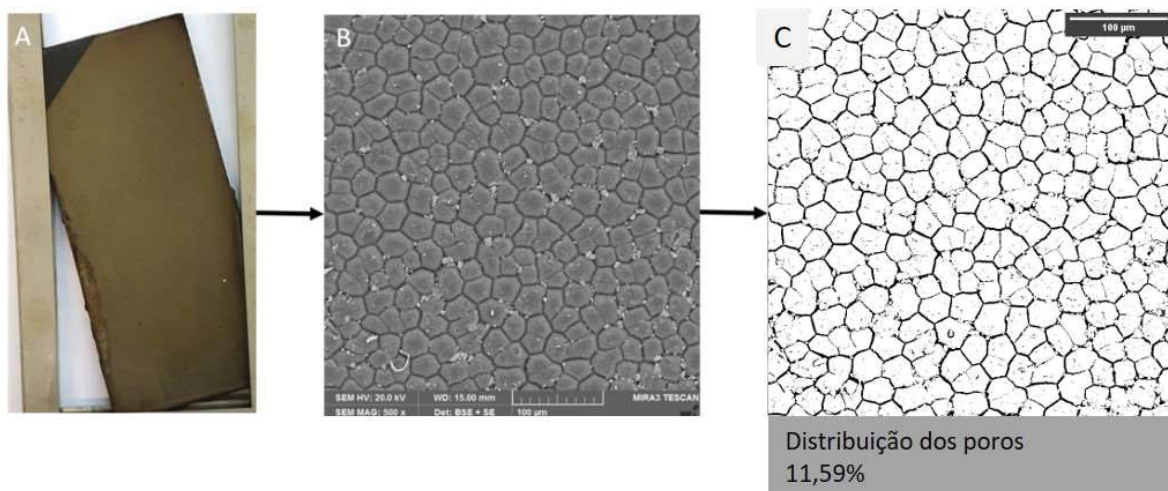
FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al- $\text{NO}_2$ .

Após a exposição a câmara de weather O-meter, os revestimentos também apresentaram uma cor mais amarelada, devida a exposição ao arco xenon. Essa mudança na coloração, o aparecimento de microfissuras e a perda de adesão estão relacionados com mudanças químicas irreversíveis, que são conhecidas por ocorrerem como resultado da oxidação do polímero. Resultados semelhantes já foram reportados em outras pesquisas (FENG et al., 2020; GHASEMI-KAHRIZSANGI et al., 2015; KHOTBEHSARA et al., 2020; MORSCH et al., 2020; ROSU; CASCAVAL; ROSU, 2006).

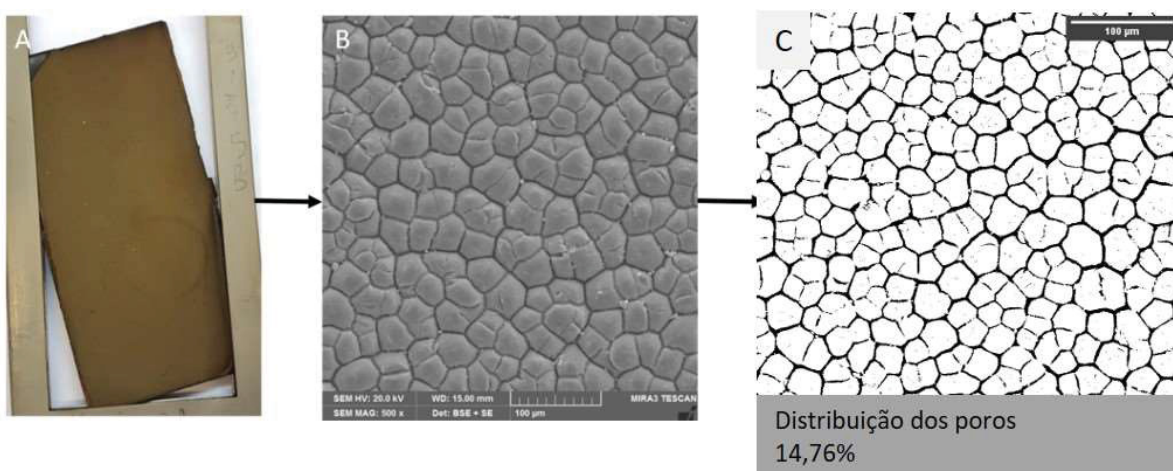


FIGURA 44 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA APÓS 3000 H DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE WEATHER O-METER. EM “A”: AMOSTRA DE REFERÊNCIA, EM “B” A MICROGRAFIAS DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA E EM “C” A DISTRIBUIÇÃO DOS POROS OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 45 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS COM LDH APÓS 3000 H DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE WEATHER O-METER. EM “A”: AMOSTRA COM LDH, EM “B” A MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM LDH E EM “C” A DISTRIBUIÇÃO DOS POROS OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ DA AMOSTRA COM LDH



FONTE: A autora (2021).

Esses resultados evidenciaram que a adição de LDH pode ser benéfica, pois com uma exposição, conjunta, com íons agressivos e exposição à radiação UV, e com o aparecimento de microfissuras como as verificadas pela análise de microscopia apresentada na FIGURA 44 e na FIGURA 45, os íons agressivos penetraram no revestimento com maior facilidade. Porém com a presença do LDH, esses íons podem ser capturados e, então, liberado o inibidor de corrosão, protegendo o metal, aumentando o tempo de vida útil do sistema. Conforme verificados nos estudos de

cinética de troca iônica, pelo LDH, e fluxo de íons cloreto pelo revestimento de resina epóxi com adição de LDH, apresentado nos capítulos anteriores.

#### 4.5 RESULTADOS DE CAMPO: METEOROLÓGICOS E EXPOSIÇÃO DAS PLACAS

Os dados meteorológicos e da exposição dos coletores e placas foram obtidos entre os meses de outubro de 2019 a outubro de 2020. Na TABELA 8, estão apresentados os dados meteorológicos de entrada no modelo de ANN (obtidos pelo Inmet) de temperatura, umidade relativa e radiação ultravioleta.

Os dados meteorológicos das ECAs de Vila do Conde e Utinga foram iguais por terem sido obtidos de uma única estação meteorológica. As médias de temperatura para o período seco foi maior em todas as localidades. Já, a umidade relativa do ar foi maior no período chuvoso, também para todas as localidades.

TABELA 8 – PARÂMETROS METEOROLÓGICOS, DE ENTRADA DA ANN, DAS SUBESTAÇÕES DE ENERGIA ELÉTRICA (MÉDIAS SAZONAIS – PERÍODOS DE SECA E CHUVA).

ECAs	Estação	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Radiação Ultravioleta (kJ/m <sup>2</sup> )
Salinópolis	Seco	28,1	74,0	1536,0
	Chuvoso	26,6	82,0	1025,4
Vila do Conde	Seco	27,4	77,9	1011,5
	Chuvoso	26,1	85,2	631,6
Utinga	Seco	27,4	77,9	1011,5
	Chuvoso	26,1	85,2	631,6
Barreirinhas	Seco	27,6	73,3	954,1
	Chuvoso	26,9	81,9	3667,8
Itaqui	Seco	27,4	77,4	1564,6
	Chuvoso	26,4	88,1	2107,3

FONTE: A autora (2021).

O índice de radiação UV apresentou um maior resultado (3667,8 kJ/m<sup>2</sup>) na cidade de Barreirinhas no período chuvoso e o menor índice na cidade de Belém na ECA de Utinga e na cidade de Barcarena na ECA de Vila do Conde (631,6 kJ/m<sup>2</sup>), nesta mesma época. Os resultados das placas expostas em câmara de weather O-meter, evidenciaram que a combinação de alta radiação UV com umidade elevada foi a condição, dentre as estudadas, que mais degradou os revestimentos. De acordo com a norma ABNT NBR 14643 (2001), o tempo de superfície úmida calculado, para o período avaliado, para todas as ECAs, classifica-se como *t4*, ou seja, um valor médio

anual de 4400 h, aproximadamente. Esse resultado, por consequência, promove a diminuição da resistência do revestimento, pois o eletrólito penetra pelo mesmo, chegando a superfície metálica e formando produtos de corrosão.

Na TABELA 9, estão apresentados os dados das médias das concentrações de íons cloreto e sulfato obtidos pelas técnicas dos coletores úmidos e pelos DDDGs.

Em todas as ECAs, com exceção de Utinga, a concentração de íons cloreto e sulfato, tanto dos DDDGs quanto dos coletores, apresentaram maior resultado no período seco. Isso pode ter ocorrido, pois a chuva dissolve e lixivia os íons e poluentes depositados na superfície dos coletores. Por outro lado, em Utinga as concentrações de sulfato foram maiores no período chuvoso, o que pode ter ocorrido devido à localidade da ECA, que fica em perímetro urbano e, assim, tendo aporte constante do poluente que está constantemente sendo emitido pelos veículos automotores. Já, Itaquí, Salinópolis e Barreirinhas se encontram próximos ao mar e as concentrações de íons cloreto nessas ECAs, foram maiores, tanto para os DDDGs quanto para os coletores. A condutividade do eletrólito apresentou maior resultado na cidade de Barreirinhas no período chuvoso (425,88  $\mu\text{S/cm}$ ) e o menor em Vila do Conde, também, neste mesmo período (74,30  $\mu\text{S/cm}$ ), resultado que está relacionando com as concentrações de íons cloreto e sulfato encontrados no eletrólito.

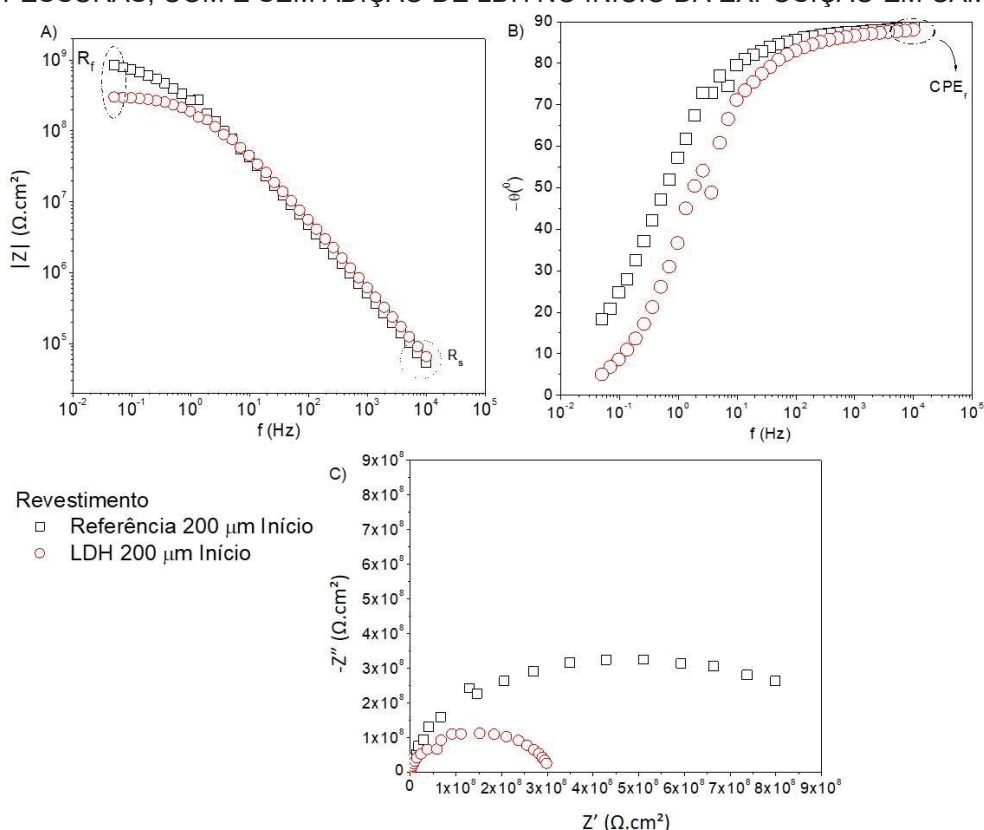
TABELA 9 – MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO E SULFATO DURANTE AS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA

ECAs	Estação	[Cl] (mg/l)	[Cl] (mg/m <sup>2</sup> dia)	[SO <sub>4</sub> ] (mg/l)	[SO <sub>4</sub> ] (mg/m <sup>2</sup> dia)	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )
Salinópolis	Seco	34,31	14,32	10,24	8,76	231,16
	Chuvoso	29,75	8,76	6,53	7,30	252,34
Vila do Conde	Seco	10,30	2,51	5,19	7,41	248,60
	Chuvoso	8,20	1,72	4,83	7,40	74,30
Utinga	Seco	9,11	1,90	4,25	4,65	78,47
	Chuvoso	7,77	1,19	4,72	4,19	327,13
Barreirinhas	Seco	161,38	7,70	14,78	10,23	346,60
	Chuvoso	147,16	6,73	11,86	4,14	425,88
Itaquí	Seco	23,17	6,47	10,21	6,38	174,25
	Chuvoso	19,91	4,74	9,34	5,97	190,26

FONTE: A autora (2021).

Na FIGURA 46, estão apresentados os dados de EIS para as amostras do revestimento de referência ( $\square$ ) e com LDH ( $\circ$ ), com espessura de revestimento de 200  $\mu\text{m}$ , antes da exposição em campo. Em altas frequências ( $10^4$ - $10^1$  Hz), foi possível verificar que todas as amostras apresentaram um comportamento capacitivo com ângulo de fase em torno de  $-90^\circ$ , representando o efeito de barreira dos revestimentos.

FIGURA 46 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI, COM 200  $\mu\text{m}$  DE ESPESSURAS, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH NO INÍCIO DA EXPOSIÇÃO EM CAMPO



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>

O valor da resistência da solução ( $R_s$ ), para todas as amostras, foi igual, aproximadamente,  $5,7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicando que a adição do LDH não interferiu na cura da resina epóxi. Porém, em baixas frequências ( $10^1$ - $10^{-1}$  Hz) foi possível observar uma diferença no valor de  $R_{ct}$ , indicando um valor maior para a resina epóxi ( $8,55 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Isso pode ter ocorrido pois, com a adição do LDH na resina, foram criados poros, o que não ocorreu com a referência. E, mesmo com o valor de  $R_{ct}$  menor, para o revestimento contendo LDH ( $1,63 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), os resultados de laboratório (seção 4.4), mostraram que o revestimento com LDH teve melhor desempenho, em quase

todas as análises realizadas, com exceção das expostas em câmara de weather O-meter.

Na FIGURA 47, estão apresentados os resultados de EIS, após 365 dias de exposição nas ECAs de Barreirinhas e Itaqui no Maranhão e Salinópolis, Vila do Conde e Utinga no Pará.

Na FIGURA 47A e FIGURA 47B, no diagrama de Bode de ângulo de fase versus  $\log f$ , em altas frequências ( $10^4$ - $10^1$  Hz), observou-se que as amostras não apresentaram o ângulo de fase próximo ao  $-90^\circ$ , característico da propriedade de barreira de revestimentos orgânicos. As amostras apresentaram valores semelhantes a análise realizada em laboratório na câmara de weather O-meter (FIGURA 45). Com isto, considerou-se que a exposição à radiação UV, promoveu a geração e a evolução de microfissuras, fazendo com que o eletrólito penetrasse pelo revestimento, conforme pode ser observado pelos valores apresentados na TABELA 8.

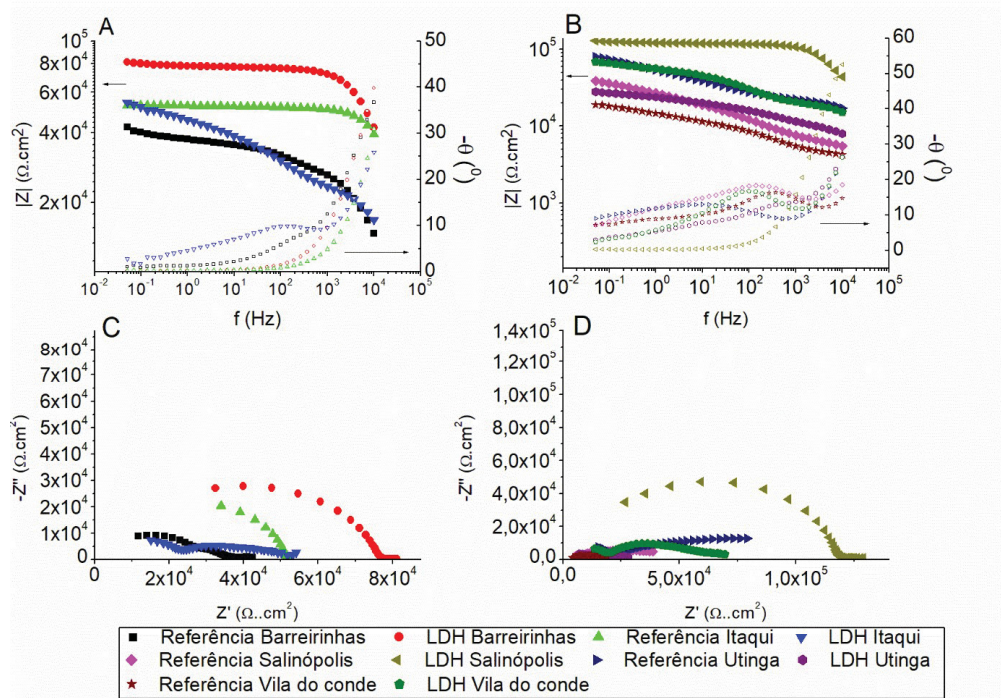
As únicas amostras que não apresentaram uma constante de tempo em frequências intermediárias ( $10^2$ - $10^0$  Hz), foram as amostras de referências expostas em Itaqui ( $\Delta$ ), e as amostras com LDH expostas em Salinópolis ( $\square$ ) e Barreirinhas ( $\circ$ ), como mostrado na FIGURA 47A e na FIGURA 47B. Em função disto, sugeriu-se que não haviam sido formados produtos de corrosão entre o revestimento e a superfície do aço carbono, ocasionando a delaminação e o empolamento do revestimento.

No diagrama de Nyquist (FIGURA 47C e FIGURA 47D) todas as amostras apresentaram um perfil em que não foram formados semicírculos. Strivens e Taylor (1982) sugeriram que, quando revestimentos orgânicos apresentam esse perfil das curvas, no diagrama de Nyquist, pode ser um indicativo de que há sítios oxidados na amostra com possível perda da adesão da resina.

Após 365 dias de exposição das placas, tanto o revestimento com LDH quanto o de referência apresentaram valor de  $R_f$  na ordem de  $10^4 \Omega$ , como apresentados na TABELA 10. Esses resultados indicam haver um revestimento com microfissuras, como o observado nas placas expostas em câmara de weather O-meter (FIGURA 44 e FIGURA 45), indicando que o intemperismo natural foi mais agressivo em ambos os revestimentos. Em laboratório não foram observados valores de  $R_f$  menores que  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , com exceção do revestimento com LDH exposto em câmara de weather O-meter, que apresentou valores semelhantes aos das placas expostas em campo, em 3000 h de análise em laboratório (TABELA 7).



FIGURA 47 – ESPECTRO DE EIS: DIAGRAMA DE BODE (A E B) E NYQUIST (C E D) PARA AS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO REVESTIDAS COM RESINA EPÓXI COM E SEM ADIÇÃO DE LDH. EXPOSTAS POR 365 DIAS NAS ECAS DE BARREIRINHAS, ITAQUI, SALINÓPOLIS, UTINGA E VILA DO CONDE



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>.

TABELA 10 – VALORES DE RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO (Rf) PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM 200 μm DE ESPESSURA COM E SEM ADIÇÃO DE LDH APÓS 365 DIAS DE EXPOSIÇÃO NAS ECAS DE BARREIRINHAS, ITAQUI, SALINÓPOLIS, UTINGA E VILA DO CONDE

ECAs	Revestimento 200 μm	
	Referência Rf (Ω.cm²)	LDH Rf (Ω.cm²)
Barreirinhas	4,24x10 <sup>4</sup>	8,12x10 <sup>4</sup>
Itaqui	5,26x10 <sup>4</sup>	5,42x10 <sup>4</sup>
Salinópolis	3,89x10 <sup>4</sup>	1,29x10 <sup>5</sup>
Utinga	8,01x10 <sup>4</sup>	2,81x10 <sup>4</sup>
Vila do Conde	1,89x10 <sup>4</sup>	6,96x10 <sup>4</sup>

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>.

#### 4.6 RESULTADOS DO MODELO EM REDE NEURAL ARTIFICIAL

De modo a extrapolar os valores de 365 dias, o modelo AAN foi utilizado para a predição da vida útil dos revestimentos de resina epóxi com e sem adição de LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub>. Foram feitas as predições com espessuras de revestimento de 200 e 300 µm.

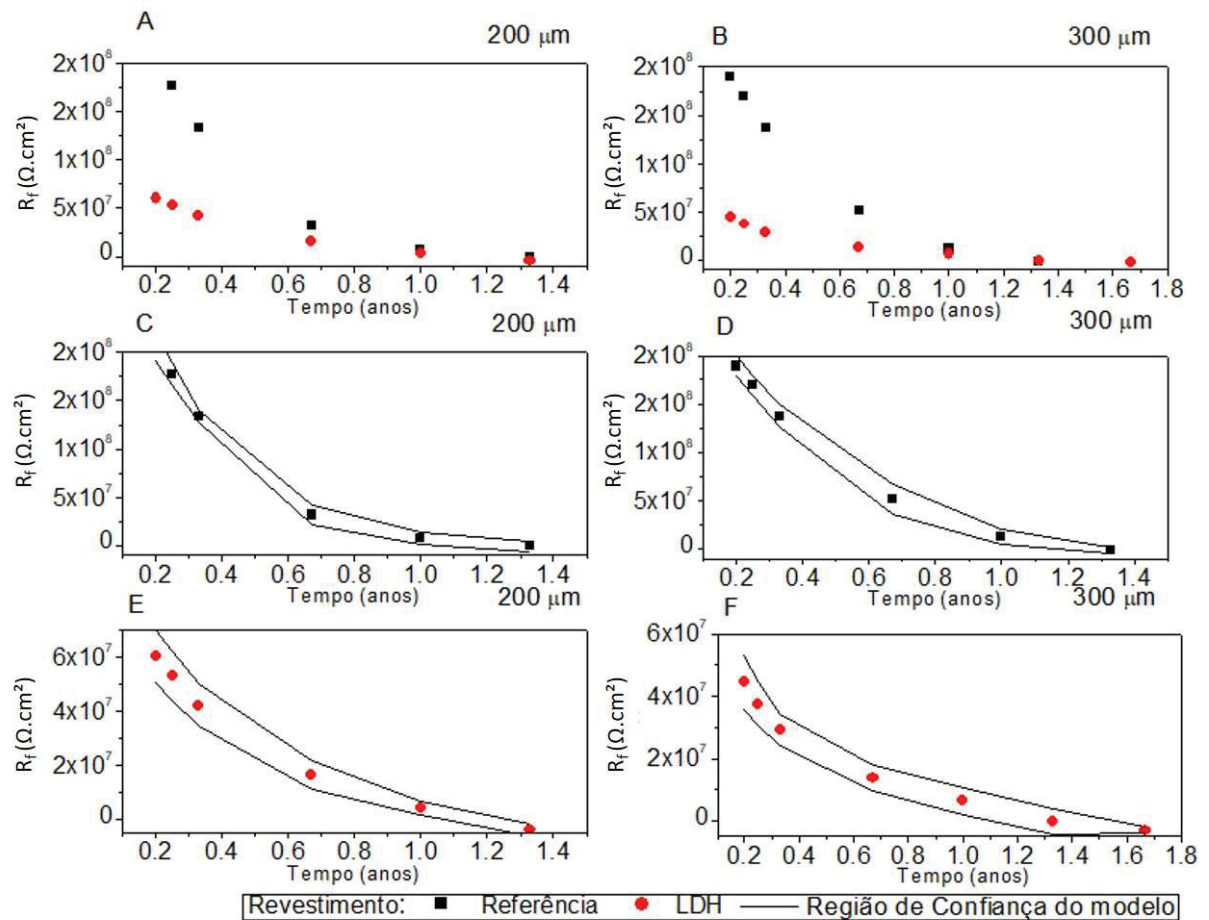
O conjunto de dados foi proveniente de um total de 92 análises em laboratório, com diferentes espessuras de revestimento e de condições de exposição, em câmara de intemperismo artificial e em solução de NaCl. Os dados foram provenientes, também, do resultado da exposição das placas no intemperismo natural, com um total de 40 corpos de prova que foram expostos pelo período de 365 dias.

Os resultados do modelo estão apresentados nos gráficos da FIGURA 48 a FIGURA 52. Como os modelos de *machine learning* são estocásticos, para obter uma melhor consistência dos dados, foi calculada a média das três repetições, e obtido o desvio padrão para cada idade de R<sub>f</sub>. Para calcular o limite superior e inferior, de confiança do modelo, foi somado e subtraído, respectivamente, o desvio padrão da média, também, de cada idade.

Devido ao valor inicial de R<sub>f</sub>, para a amostra com LDH ser menor que a referência (FIGURA 46), os resultados apresentados nas FIGURA 48A, FIGURA 48B, FIGURA 49A, FIGURA 49B e FIGURA 50A de predição de R<sub>f</sub> apresentassem valores menores nas idades iniciais para o revestimento contendo LDH. Porém, isso não influenciou no tempo de vida útil das amostras com LDH, pois como pode ser observado na TABELA 11 apenas o dado de predição de Barreirinhas para o revestimento com LDH, com 200 µm de espessura, teve um desempenho inferior que a amostra de referência.



FIGURA 48 – PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME (RF) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE BARREIRINHAS. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200  $\mu\text{m}$  E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM 300  $\mu\text{m}$

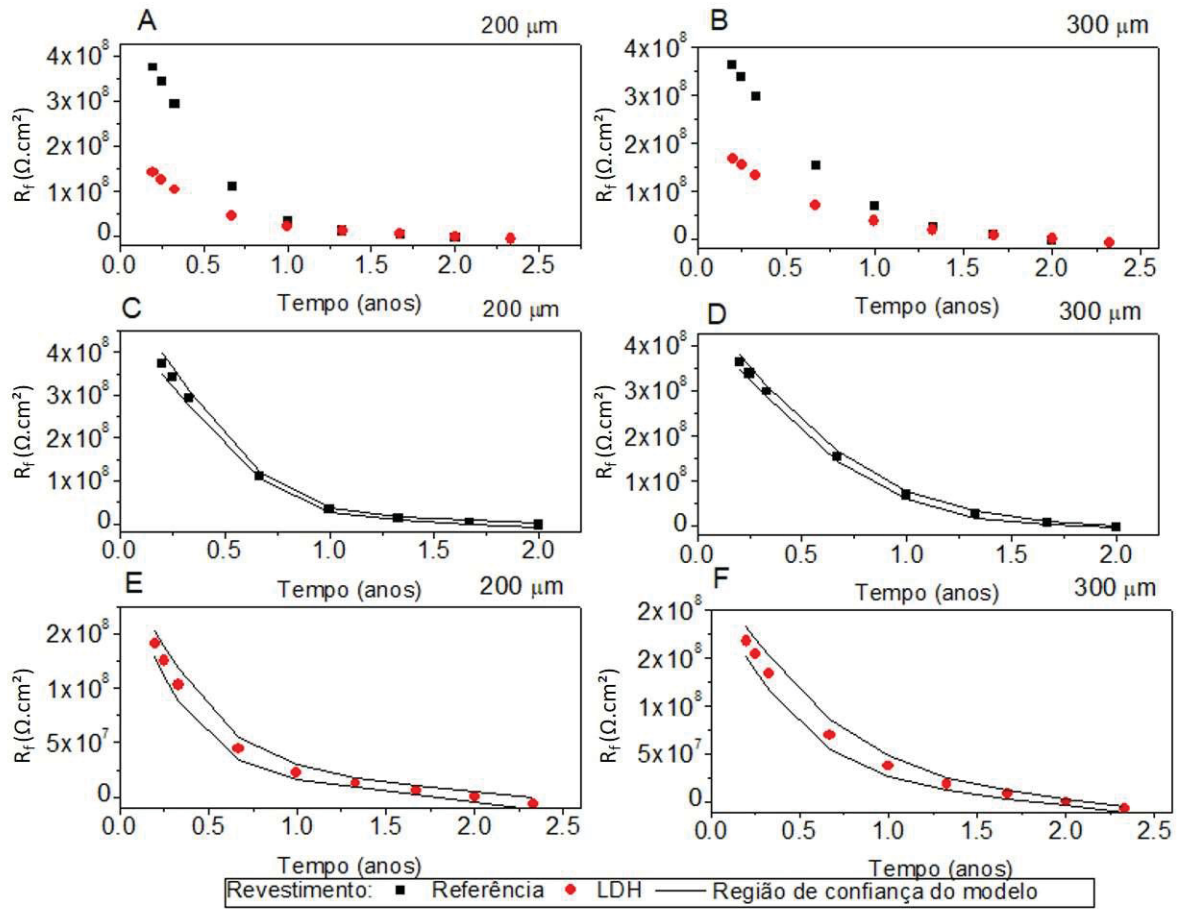


\* Desvio padrão máximo de 65  $\text{M}\Omega$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al- $\text{NO}_2$ .

FIGURA 49 – PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME (RF) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE ITAQUI. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200  $\mu\text{m}$  E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300  $\mu\text{m}$

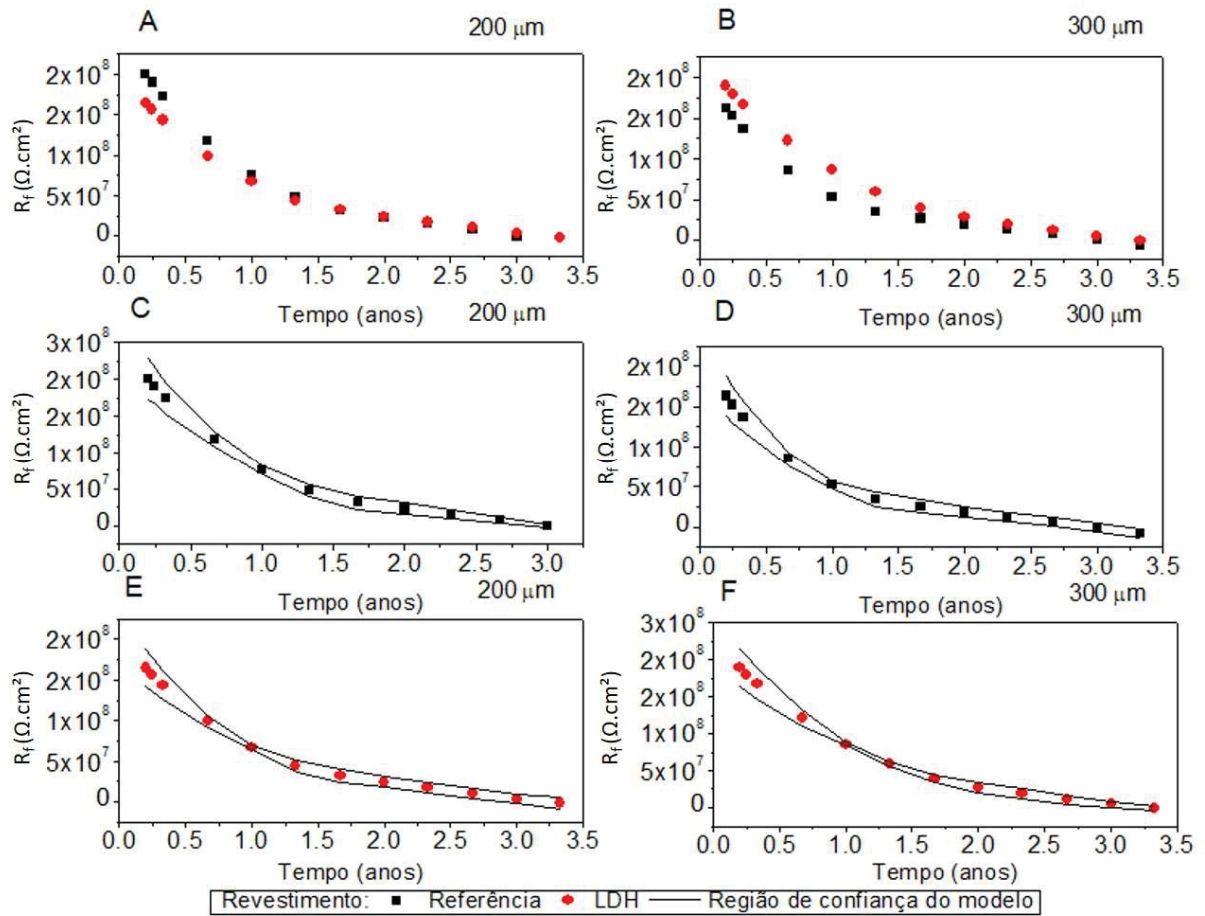


\* Desvio padrão máximo de 68  $\text{M}\Omega$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi +  $\text{Zn-Al-NO}_2$ .

FIGURA 50 – PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME (RF) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE SALINÓPOLIS. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200  $\mu\text{m}$  E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300  $\mu\text{m}$

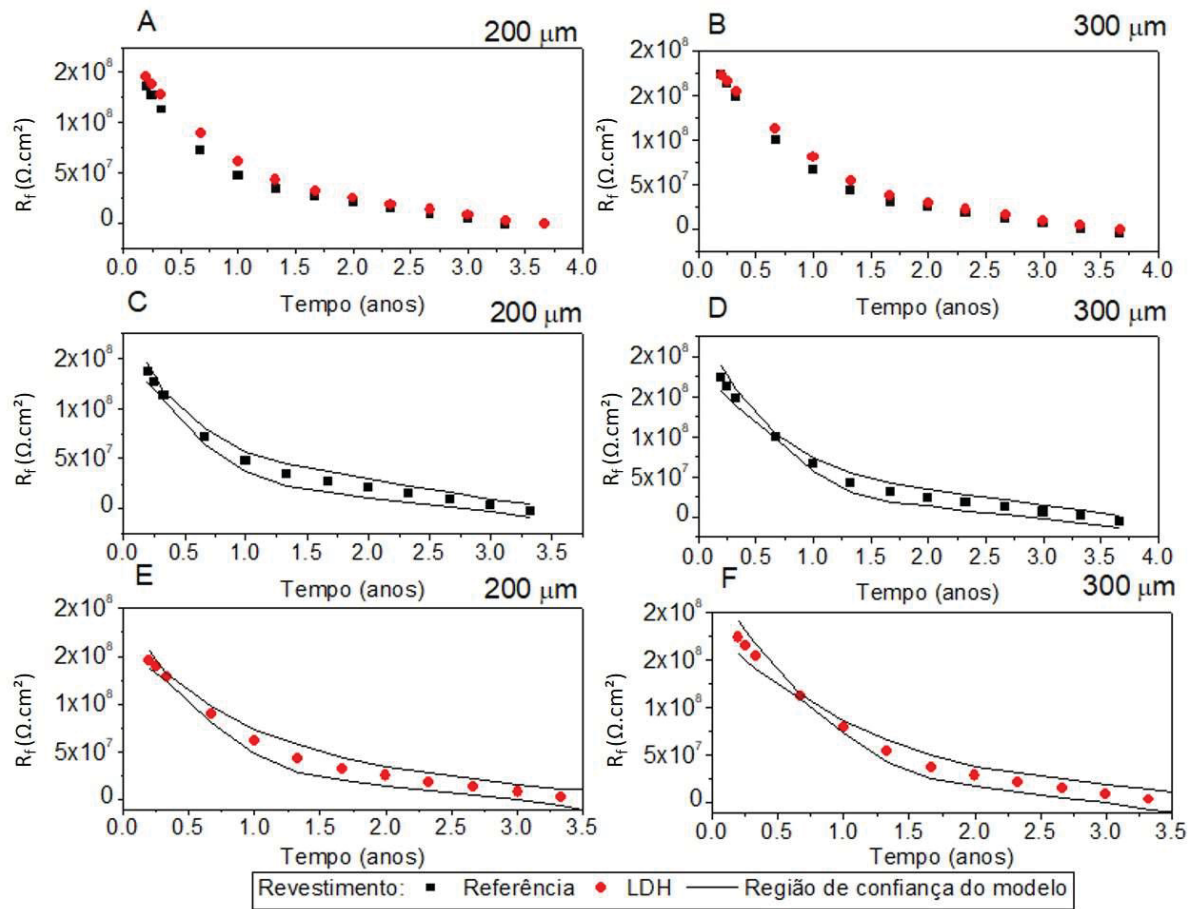


\* Desvio padrão máximo de 77  $\text{M}\Omega$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al- $\text{NO}_2$ .

FIGURA 51 – PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME ( $R_f$ ) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE UTINGA. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200  $\mu\text{m}$  E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300  $\mu\text{m}$

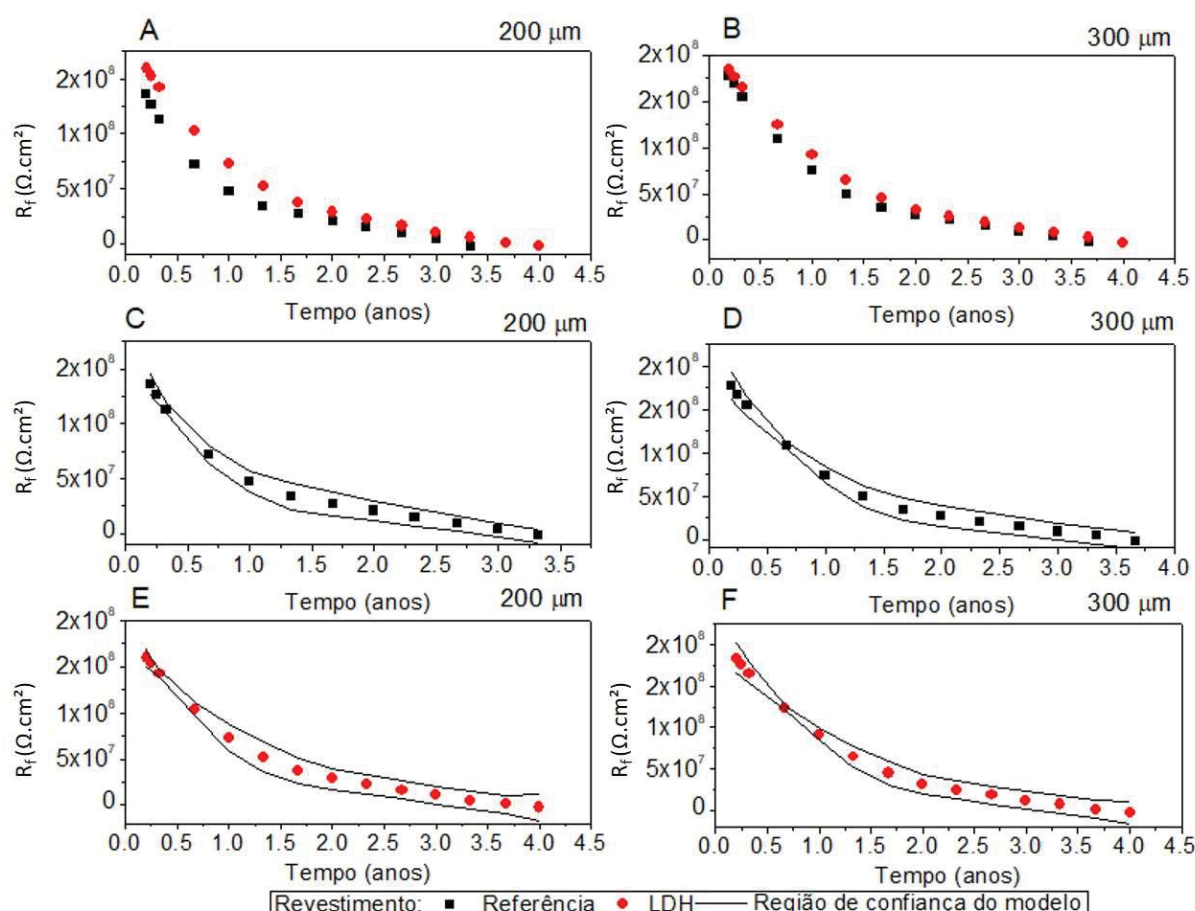


\* Desvio padrão máximo de 64  $\text{M}\Omega$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi +  $\text{Zn-Al-NO}_2$ .

FIGURA 52 – PREDIÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA RESISTÊNCIA DO FILME (RF) DO REVESTIMENTO DE REFERÊNCIA E DO REVESTIMENTO CONTENDO LDH PELO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NA ECA DE VILA DO CONDE. EM A, C E D PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 200  $\mu\text{M}$  E EM B, D E F PREDIÇÃO DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE 300  $\mu\text{M}$



\* Desvio padrão máximo de 68 M $\Omega$

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al-NO<sub>2</sub>.

Os revestimentos com LDH apresentaram valores, em média, 1,1 vez maior de tempo de vida útil que o revestimento de referência, com exceção de Barreirinhas que a resina epóxi com 200  $\mu\text{m}$  de espessura apresentou um tempo de vida útil de 1,29 para 1,19 anos do revestimento com LDH. Esse valor pode ter sido estimado, pelo modelo, devido ao alto índice de radiação UV registrado para o período chuvoso nessa ECA (3667,8 kJ/m<sup>2</sup>), dado apresentado na TABELA 8. Já, para o revestimento com 300  $\mu\text{m}$  de espessura, as amostras com LDH apresentaram valores maiores de vida útil, provavelmente devido ao aumento da espessura do revestimento.

Os resultados para o revestimento contendo LDH com 200  $\mu\text{m}$  de espessura para a ECA de Barreirinhas corroboram com os dados de EIS da FIGURA 43, das amostras expostas em câmara de weather O-meter. Nessa condição a exposição ao

arco xênon chegou a  $3780 \text{ kJ/m}^2$ , próximo ao encontrado na ECA no período chuvoso. A radiação UV e o arco xênon (câmara de weather O-meter) podem ter influenciado negativamente nos revestimentos contendo LDH, devido a uma possível aglomeração das partículas de LDH no revestimento, causando micro tensões e consequentemente microfissuras. Essa hipótese corrobora com a pesquisa de Becker et al. (2011), que estudaram a adição de LDH em revestimento epóxi em proporções de 1%, 3% e 5%, para avaliar as propriedades mecânicas e retardantes de chama (propriedade auto extingüível). Os autores observaram que quanto maior a adição de LDH na matriz epoxídica, menor a resistência mecânica, perante esse tipo de exposição, do revestimento. Os autores sugeriram que 1% de LDH foi a quantidade com melhor resultado na propriedade mecânica, devido a um menor efeito de aglomeração de LDH na matriz de revestimento. Por analogia considerou-se que o resultado obtido confirma os dados apresentados na FIGURA 46, dos revestimentos antes da exposição, em que o revestimento contendo LDH apresenta um valor de  $R_f$  menor ( $1,63 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) que a amostra de referência ( $8,55 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), em baixas frequências ( $10^1$ - $10^{-1} \text{ Hz}$ ), indicando que o LDH pode ter ocasionando poros ou micro defeitos, pela aglomeração das partículas.

TABELA 11 – PREDIÇÃO DO TEMPO DE VIDA UTIL DOS REVESTIMENTOS DE RESINA EPÓXI, COM E SEM ADIÇÃO DE LDH

Eca	Tempo predito de exposição (anos)			
	200 $\mu\text{m}$		300 $\mu\text{m}$	
	Referência	LDH	Referência	LDH
Barreirinhas	1,29	1,19	1,32	1,45
Itaqui	1,93	2,16	1,97	2,10
Salinópolis	2,98	3,23	3,09	3,25
Utinga	3,21	3,54	3,45	3,58
Vila do Conde	3,21	3,81	3,55	3,84

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Referência: aço carbono revestido de resina epóxi; LDH: aço carbono revestido de resina epóxi + Zn-Al- $\text{NO}_2$ .

Na TABELA 12, estão apresentados os valores dos custos pela expectativa de vida dos revestimentos em campo, em porcentagem. Esses valores foram calculados com os dados do modelo de ANN (valores apresentados na TABELA 11), e com os gastos referentes à aplicação da resina epóxi, assim como, com a obtenção do LDH, comercialmente. Os valores negativos de porcentagem representam que o custo do revestimento com LDH foi menor que o custo do revestimento de referência.



TABELA 12 – PERCENTUAL DE DIFERENÇA ENTRE OS CUSTOS DO REVESTIMENTO COM LDH EM COMPARAÇÃO COM O REVESTIMENTO DE REFERENCIA (APENAS COM RESINA EPÓXI)

Eca	Espessura de Revestimento	
	200 $\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m}$
Barreirinhas	16,38%	-1,74%
Itaqui	-3,63%	1,40%
Salinópolis	-0,89%	2,38%
Utinga	-2,18%	3,87%
Vila do Conde	-9,13%	-0,38%

\*Cálculos realizados com valores de Euro do ano de 2020

FONTE: A autora (2021).

Segundo os resultados discutidos e apresentados nesta seção, pode-se considerar que a utilização de LDH em revestimento epóxi para aplicação em campo foi tecnicamente viável. O LDH foi adicionado à matriz de revestimento com o objetivo de proteger o metal, capturando íons agressivos e liberando o inibidor de corrosão. Vale ressaltar que a adição do LDH em revestimentos, não tem como intenção aumentar a resistência do filme de resina em si, mas, de aumentar a vida útil desses materiais em serviço, pois quando houve uma falha no revestimento, os LDHs proporcionaram a liberação dos íons nitrito, retardando o processo corrosivo, atuando como uma proteção extra e prolongando a vida útil do revestimento, resultado observado na TABELA 11.

Com exceção do revestimento de 200  $\mu\text{m}$  para a ECA de Barreirinhas, todas as amostras com adição de LDH apresentaram valores maiores de tempo de vida útil que a amostra de referência. Isso pode ter ocorrido, pois Barreirinhas apresentou um maior índice de radiação UV que o registrado nas outras ECAs e como observado nas análises realizadas em laboratório, em câmara de weather O-meter, os raios UV foram os que mais degradaram os revestimentos.

Para as amostras com espessura de revestimento de 300  $\mu\text{m}$  o LDH teve uma menor influência no tempo de vida útil. Pode-se destacar duas hipóteses para esses resultados: 1) a resina com espessura de 300  $\mu\text{m}$ , por ser mais espessa, pode ter apresentado menos falhas na superfície, diminuindo a ação de aglomeração das partículas do LDH, que age principalmente quando há uma falha no revestimento. Neste caso, considerou-se que a radiação atingindo a superfície do revestimento, promovem um fendilhamento, inicialmente, superficial, e com uma espessura maior esse efeito pode ter ocasionado microfissuras que não atingiram o metal. 2) o modelo



pode não ter conseguido extrapolar os dados corretamente, por falta de valores de entrada com essa espessura em campo. Dessa forma, vale ressaltar que toda a extrapolação em modelos em ANN deve ser feita levando em consideração que podem haver erros acumulados pela falta de dados experimentais. Assim, é recomendável que o modelo proposto seja aplicado em outros ambientes e condições de espessura de revestimento, de modo a se obter resultados generalizados que possam ser usados para o treinamento da rede em maior escala.

Vale ressaltar ainda, que foram avaliados apenas os íons agressivos cloreto e sulfato e, ao contrário das análises efetuadas em laboratório, as placas expostas em campo estiveram sujeitas a outros contaminantes que não foram considerados como: nitrato, fluoreto, brometo e fosfato (substâncias normalmente presentes em materiais particulados no ar atmosférico) que podem ser catalisadores do processo corrosivo e podem, também, serem intercalados nas lamelas do LDH. A exposição a esses íons pode ter influenciado nos resultados de EIS para as amostras de campo (FIGURA 47) e consequentemente nas predições de tempo de vida útil do modelo de ANN.

## 5 CONCLUSÃO

Para investigar o efeito de barreira de sistemas de resina epóxi e as aplicações em campo, foram avaliados LDH de Zn-Al-NO<sub>2</sub> comercial e sintetizado. O LDH sintetizado foi obtido pelo método de troca iônica, utilizando um LDH precursor de Zn-Al-NO<sub>3</sub>. Os LDHs apresentaram um padrão de XRD com a série de picos basais característico de compostos lamelares. Pela técnica de FTIR foi comprovada a troca iônica do LDH sintetizado pela incidência da banda na região de 1260 cm<sup>-1</sup>, que é característica da ligação N-O atribuída ao nitrito. O LDH comercial, também apresentou a incidência dessa banda. Além disso, pela técnica de FTIR foi observada a presença de carbonato intercalado nas lamelas dos LDHs.

Os resultados de troca iônica do nitrito intercalado no LDH pelo íon cloreto da solução, resultou em uma eficiência de 83% de troca iônica para ambos os LDHs (comercial e sintetizado). Essa eficiência, pode não ter sido maior devido ao íon carbonato intercalado, que por estabilizar melhor as lamelas do LDH acabaram não trocando íons com o cloreto, presentes na solução. Confirmada a capacidade de troca iônica de ambos os LDHs, e que apresentaram resultados estatisticamente iguais, trabalhou-se na sequência com o produto comercial.

O estudo de permeabilidade de íons cloreto pelo filme de resina epóxi mostrou que o fluxo foi de 5,8 vezes menor para o revestimento contendo LDH, induzindo-se que o LDH trocou íon com a solução, capturando o cloreto e liberando os íons nitrito, não permitindo que os íons cloreto penetrassem no revestimento. Consequentemente retardando o processo corrosivo, visto que os íons cloreto são catalisadores para as reações de dissolução do aço carbono.

O resultado de EIS, para o estudo do LDH livre em solução mostrou haver a formação de uma camada de óxido compacto, protetor e insolúvel na superfície do aço carbono. O mesmo não ocorreu com a amostra de referência que formou uma camada de óxido solúvel, acarretando na perda de massa do aço carbono. Com a análise de XRD, foi possível observar que a amostra de referência apresentou magnetita, enquanto que, a amostra de aço exposta com LDH livre, apresentou duas fases, a magnetita e a maghemita.

Quando o LDH foi adicionado na matriz de resina epóxi, as amostras apresentaram uma melhor eficiência que a referência, isso quando expostos em imersão em solução de NaCl, em névoa salina e em câmara de sulfato. Porém,

quando expostos à câmara de weather O-meter, o revestimento de referência apresentou uma melhor eficiência quanto ao efeito de barreira em 3000 h de análise. A amostra com LDH apresentou microfissuras mais profundas e alargadas, devido a uma possível aglomeração das partículas na superfície do revestimento. Isto, influenciou na resistência do revestimento, como evidenciado nos resultados de EIS, em que a amostra de referência apresentou um valor de ângulo de fase de  $-70,9^\circ$  enquanto que, a amostra contendo LDH, apresentou valor  $-47,6^\circ$ , após as 3000 h de exposição. Ambas as amostras (referência e com LDH) apresentaram microfissuras e esse resultado evidenciou a importância de adicionar o LDH na matriz do revestimento, pois o LDH capturou os íons agressivos, liberando o inibidor de corrosão (comprovado pela análise de cinética, de fluxo de íons cloreto pelo revestimento e da análise com LDH livre em solução), protegendo o metal.

As análises de EIS em intemperismo natural, mostraram que os revestimentos tiveram comportamento semelhante ao das amostras expostas à câmara de weather O-meter, devido a exposição à luz solar. As amostras apresentaram a resistência do revestimento ( $R_f$ ) na ordem de  $10^4 \Omega$ . Esse resultado indicou um revestimento, com microfissuras, observadas pelas micrografias das placas expostas em câmara de weather O-meter. Também, considerou-se que o intemperismo natural foi mais agressivo aos revestimentos, pois em laboratório não foram observados valores de  $R_f$  menores que  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , com exceção do revestimento com LDH exposto em câmara de weather O-meter.

O modelo em ANN não estabeleceu uma formulação explícita da relação entre as variáveis de entrada e a resistência do revestimento. Porém, os resultados obtidos apontam uma viabilidade da utilização da resina epóxi com adição de LDH, nas regiões estudadas. Os dados apresentados, mostraram que todos os revestimentos contendo LDH apresentaram um tempo de vida útil previsto pelo modelo de 1,1 vez maior que a amostra de referência, com exceção da ECA de Barreirinhas. Neste último caso, o revestimento com 200  $\mu\text{m}$  com LDH apresentou valor menor de tempo de vida útil, isso pode ter ocorrido, pois em Barreirinhas o valor de índice UV, no período chuvoso, foi maior do que o registrado para as outras ECAs. Portanto, observou-se que o índice de exposição por radiação UV teve grande influência na predição da vida útil dos revestimentos.

Concluiu-se que o LDH quando adicionado em revestimento epóxi funcionou trocando íons com o meio protegendo o metal. Porém, quando revestimentos

contendo LDH foram expostos a alto índice de radiação UV e a câmara de weather O-meter, a resistência foi menor quando comparado ao revestimento de referência, devido a dispersão do LDH na matriz de revestimento que se aglomeraram e ocasionaram em determinadas regiões pontos de micro tensões que consequentemente ocasionaram microfissura generalizadas. O LDH pode ser utilizado em exposição a alto índice de radiação UV, considerando-se que a resistência do revestimento depende do teor e do grau de dispersão desses materiais na matriz de revestimento, fatores estes que poderão ser explorados em trabalhos futuros.

Por fim, quando comparado os resultados obtidos pelo modelo em ANN, em que o revestimento contendo LDH obteve um tempo de vida de 1,1 vez maior que o revestimento de referência, concluiu-se que, com a otimização do sistema de pintura e da compatibilidade do LDH há uma probabilidade de que esse aumento possa ser ainda maior, haja vista que nesse trabalho foram considerados um único sistema de pintura em pequena escala.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a propiciar a continuidade do estudo desenvolvido, foram propostas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) expor placas revestidas com resina epóxi e adições com diferentes proporções e espessuras, em câmara de weather O-meter, para verificar a influência da adição de LDH
- b) expor placas revestidas com resina epóxi e adição de LDH, em intemperismo natural, utilizando proteção contra raios UV, a fim de postergar a degradação pelos raios do sol;
- c) verificar a atuação do LDH em matriz epoxídica com outras porcentagens de adição, quando expostos ao intemperismo natural;
- d) fazer um modelo em ANN que preveja o comportamento dos dados de EIS ( $|Z|$  e ângulo de fase versus frequência e impedância imaginária versus impedância real) para amostras revestidas, expostas ao intemperismo natural.

## REFERÊNCIAS

ALIBAKHSHI, E. et al. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. **Corrosion Science**, v. 115, p. 159–174, Feb. 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.001>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (ASTM). G155 – Cycle 1: Standard Test Method for Operating Xenon Arc Apparatus for Exposure of Non Metallic Materials. 2013. USA.

ANAISSE, F. J. et al Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado  $\beta$ -FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2006–2010, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000800005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800005)> . Acesso em: 16 mar. 2021.

ARZOLA, S.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. E.; GENESCA, J. Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1223–1231, Dec. 2003. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/B:JACH.0000003855.95788.12>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14643**: corrosão atmosférica – classificação da corrosividade de atmosferas. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6209**: materiais metálicos não revestidos – ensaio não acelerado de corrosão atmosférica. Corrosão atmosférica, materiais metálicos, ensaio não-acelerado. Norma Brasileira, Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6210**: preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos de prova em ensaios de corrosão atmosférica. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6211**: determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida. Norma Brasileira, Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6921**: sulfatação total na atmosfera – determinação da taxa pelo método da vela de dióxido de chumbo. Norma Brasileira, Rio de Janeiro, 2007.

AY, A. N.; ZÜMREOGLU-KARAN, B.; TEMEL, A. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDH and a rationale on the mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 1–5, Jan. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181106003064>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BACON, R. C.; SMITH, J. J.; RUGG, F. M. Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, n. 1, p. 161–167, 1948. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie50457a041>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BASSAM, A. et al. Direct neural network modeling for separation of linear and branched paraffins by adsorption process for gasoline octane number improvement. **Fuel**, v. 124, p. 158–167, May 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.080>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BEAUNIER, I. et al. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. **Surface Technology**, v. 4, n. 3, p. 237-254, May 1976. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0376458376900364>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BECKER, C. M. et al. Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg-Al LDH composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 2, p. 196–202, Feb. 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10002915>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 1, Jan.-Feb. 2015. Disponível em: <[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832015000100001](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000100001)>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2002.



BOTAN, R. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno - Hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 34–38, 2011. Disponível em: <[https://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/aop\\_0635.pdf](https://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/aop_0635.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BRAMBILLA, K. J. C. et al. Northeastern Brazilian marine atmospheric corrosion performances of galvanized steel and copper specimens. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 5, p. 435–422, 2011. Disponível em: <<https://ventolestetecnologia.files.wordpress.com/2012/10/marine-atmospheric-corrosin.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BRASHER, D. M.; KINGSBURY, A. H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. **Journal of applied Chemical**, Feb. 1954. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5010040202>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

BUCHHEIT, R. G. et al. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3–4, p. 174–182, Sep. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944003001735>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

CALDERÓN-GUTIERREZ, J. A.; BEDOYA-LORA, F. E. Barrier Property Determination and Lifetime Prediction By Electrochemical Impedance Spectroscopy of a High Performance Organic Coating. **Dyna**, v. 81, n. 183, p. 97, Feb. 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v81n183/v81n183a11.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

CALEGARI, F. et al. Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 138, p. 105329, Jan. 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105329>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

CAO, Y. et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 126, p. 166–179, Sep. 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.026>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

CARNEIRO, J. et al. Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p.

39916–39929, 2015. Disponível em:  
<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra03741g#!divAbstrac>>.  
Acesso em: 16 mar. 2021.

CASTAÑO, J. G. et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia. **Corrosion Science**, v. 52, p. 216–223, Jan. 2010. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X09004399>>.  
Acesso em: 16 mar. 2021.

CENTRO DE PESQUISA DE ENERGIA ELÉTRICA (CEPEL). Trabalho do Cepel sobre corrosão tem potencial para gerar economia de milhões por ano. **CEPEL**, 2019. [http://cepel.br/pt\\_br/sala-de-imprensa/noticias/trabalho-do-cepel-sobre-corrosao-tem-potencial-para-gerar-economia-de-milhoes-por-ano.htm#:~:text=A%20corros%C3%A3o%20%C3%A9%20respons%C3%A1vel%20pela,el%C3%A9tricos%20e%20estruturas%20de%20sustenta%C3%A7%C3](http://cepel.br/pt_br/sala-de-imprensa/noticias/trabalho-do-cepel-sobre-corrosao-tem-potencial-para-gerar-economia-de-milhoes-por-ano.htm#:~:text=A%20corros%C3%A3o%20%C3%A9%20respons%C3%A1vel%20pela,el%C3%A9tricos%20e%20estruturas%20de%20sustenta%C3%A7%C3). Acesso em: 18 jan. 2021.

CERQUEIRA, D. P. et al. Deterioration rates of metal and concrete structures in coastal environment of the South and Northeast Brazil : case studies in the Pontal do Sul, PR, and Costa do Sauípe, Bahia. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 384–396, Aug. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.430>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, p. 310–318, Oct. 2016. Elsevier B.V. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.035>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

CREPALDI, E. L. et al. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 103–114, Dec. 2002. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775702002339>>.  
Acesso em: 16 mar. 2021.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. **Developments in Corrosion Protection**, Chapter 16, Feb. 2014. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

DE LA FUENTE, D. et al. Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques.

**Corrosion Science**, v. 110, p. 253–264, Sep. 2016. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X16301858#!>>.  
Acesso em: 16 mar. 2020.

DEFLORIAN, F. et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, p. 4243–4249, Jul. 1999.  
Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468699001395>>.  
Acesso em: 16 mar. 2021.

ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. Netherlands: Springer, 1993.

FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109–118 Apr. 2014. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613012206>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

FASTRUP, B.; SAARNAK, A. AC impedance of painted and scribed steel panels under atmospheric exposure. **Progress in Organic Coatings**, v. 16, n. 3, p. 277–290, Nov. 1988. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0033065588800219>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

FELIU, S.; MORCILLO, M.; FELIU JR., S. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters-I. Annual corrosion. **Corrosion Science**, v. 34, n. 3, p. 403–414, Mar. 1993. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010938X9390112T>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

FENG, Z. et al. Salt crystallization-assisted degradation of epoxy resin surface in simulated marine environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, Dec. 2020. Elsevier B.V. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944020311437>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

FERREIRA, M. G. S. et al. **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**. Woodhead Publishing Limited, 2012.

FISCHER, R. F. Polyesters from Epoxides and Anhydrides. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 321–323, Apr. 1960. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50604a039>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

FONTANA, M. G. **Principles and Practice**. Singapura: McGraw-Hill, 1987.

FORANO, C. et al. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 1021–1095, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010391>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

FREIRE, L. et al. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 9, p. 1075–1081, Oct. 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

GHASEMI-KAHRIZSANGI, A. et al. Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 199–207, Aug. 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.011>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

GHOSH, S. K. **Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

HABIB, S. et al. Cerium dioxide nanoparticles as smart carriers for self-healing coatings. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, Apr. 2020. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32326038/>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; DUONG, N. T.; PÉBRE, N.; OLIVIER, M. G. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 2, p. 343–348, Jun. 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.020>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

HAYATDAVOUDI, H.; RAHSEPAR, M. Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 560–567, Jul. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817312239>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

HUGHES, A. E. Self-healing coatings. In: LI, G.; MENG, H. (Ed.). **Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites**. Sawston: Woodhead Publishing, 2015. p. 211-241.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Inmet. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 23 out. 2020.

KAMEDA, T.; FUBASAMI, Y.; YOSHIOKA, T. Thermal decomposition of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-intercalated Mg-Al layered double hydroxide: Elimination behavior of sulfur oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 641–646, 2012. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-011-1843-8>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

KARAMI, Z. et al. Curing epoxy with Mg-Al LDH nanoplatelets intercalated with carbonate ion. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, p. 105278, Nov. 2019a. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105278>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

KARAMI, Z. et al. Epoxy/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: Synthesis, characterization, and Excellent cure feature of nitrate anion intercalated Zn-Al LDH. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, p. 105218, Nov. 2019b. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105218>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

KENNY, E. D.; PAREDES, R. S. C.; DE LACERDA, L. A.; et al. Artificial neural network corrosion modeling for metals in an equatorial climate. **Corrosion Science**, v. 51, n. 10, p. 2266–2278, Oct. 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.004>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

KHOTBEHSARA, M. M. et al. Effects of ultraviolet solar radiation on the properties of particulate-filled epoxy based polymer coating. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, Nov. 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020302834>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

KIOSIDOU, E. D. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of scribed coated steel after salt spray testing. **Corrosion Science**, v. 137, p. 127–150, Jun. 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X17320565>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

LEAL, D. A. et al. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 130, p. 56–63, Jan. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X17306583>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

LEE, D. Y.; KIM, W. C.; KIM, J. G. Effect of nitrite concentration on the corrosion behaviour of carbon steel pipelines in synthetic tap water. **Corrosion Science**, v. 64, p. 105–114, Nov. 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.005>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

LI, M. S. et al. Chemical reactions occurring during the preparation of polycarbonate-epoxy blends. **Polymer**, v. 38, n. 19, p. 4903–4913, 1997a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386196010890>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

LI, M. S. et al. The mechanism and model reactions of epoxy-polycarbonate blends cured with aliphatic amine. **Polymer**, v. 38, n. 4, p. 845–853, Feb. 1997b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386196005691>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

LI, S.; HIHARA, L. H. The comparison of the corrosion of ultrapure iron and low-carbon steel under NaCl-electrolyte droplets. **Corrosion Science**, v. 108, p. 200–204, Jul. 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.005>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

LIU, Y. et al. Effect of different UV intensity on corrosion behavior of carbon steel exposed to simulated Nansha atmospheric environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, Nov. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058419306522>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. **Annals of biomedical Engineering**, v. 20, p. 289–305, 1992. Wiley. Disponível em: <<https://jrossmacdonald.com/jrm/wp-content/uploads/187ImpSpectroscopy.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017. Taibah University. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>>. Acesso em: 16 mar. 2021.



MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of applied electrochemistry**, v. 25, p. 187–202, 1995. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00262955>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MAYNE, J. E. O. The mechanism of the protection of iron and steel by paint. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 20, n. 10, p. 3–8, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/eb006930>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MILLÁN-OCAMPO, D. E. et al. Modelling of behavior for inhibition corrosion of bronze using Artificial Neural Network (ANN). **Entropy**, v. 20, n. 6, May. 2018. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33265499/>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K. Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance. **Progress in Organic Coatings**, v. 124, p. 296–302, Nov. 2018. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.002>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MIYATA, S. Anion - exchange properties of hydrotalcite - like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1983.0310409>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, Nov. 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MORCILLO, M. et al. Atmospheric corrosion of mild steel. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 47, n. 5, p. 426–444, 2011. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-83655172734&partnerID=40&md5=39b6bf269fec5cc3d90212226a63dd2c>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MORSCH, S. et al. Examining the early stages of thermal oxidative degradation in epoxy-amine resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 176, Jun. 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020300793>>. Acesso em: 16 mar. 2021.



NASIBI, M. et al. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Safflower (*Carthamus tinctorius*) Extract: Polarization, EIS, AFM, SEM, EDS, and Artificial Neural Network Modeling. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 7, p. 964–973, Jun. 2013. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2012.704743>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1998/nj/a708319j#!divAbstract>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. Boston, MA: Springer US, 1992.

PATTERSON, A. J.; GIBSON, A. **Deep Learning: A Practitioner's Approach**. Beijing: O'Reilly, 2017.

PÉREZ, C. et al. Characterisation of the barrier properties of different paint systems Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics. **Progress in Organic Coatings**, v. 37, p. 169–177, Dec. 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944099000739>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

PERREUX, D.; SURI, C. A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 9–10, p. 1403–1413, 1997. John Wiley &. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353897000766>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

POPOV, B. N. **Corrosion Engineering**. Principles and Solved Problems. Amsterdam: Elsevier, 2015.

PORFÍRIO, D. M.; MONTEIRO, L. R.; COSTA, M. L. da. Rainwater geochemistry inside the Barcarena power station at the mouth of the Tocantins River. **Environmental Technology**, United Kingdom, v. 41, n. 8, p. 981–996, 2020. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1516801>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

PORTELLA, K. F. et al. Desempenho físico-químico de metais e estruturas de concreto de redes de distribuição de energia: Estudo de caso na região de Manaus.

**Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 724–734, 2006. Disponível em:  
<<https://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30250.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

PORTELLA, M. O. G. et al. Atmospheric corrosion rates of copper, galvanized steel, carbon steel and aluminum in the metropolitan region of Salvador, BA, Northeast Brazil. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 171–185, 2012. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.408>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

Princeton Applied Research (PAR). Application Note: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. **PAR**, 1985. Disponível em: <[https://www.ameteki.com/-/media/ameteki/download\\_links/documentations/library/princetonappliedresearch/ap\\_p\\_note\\_ac-1.pdf?la=en](https://www.ameteki.com/-/media/ameteki/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/ap_p_note_ac-1.pdf?la=en)>. Acesso em: 16 mar. 2021.

QU, J. et al. A facile mechanochemical approach to synthesize Zn-Al layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 250, n. January, p. 1–5, Jun. 2017. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.013>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

REFAEY, S. A. M. et al. Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> anions. **Applied Surface Science**, v. 158, n. 3-4, p. 190–196, May. 2000. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433200000167>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

RODRIGUEZ, J. et al. Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte. **Corrosion Science**, v. 132, p. 56-67, Mar. 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.025>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ROSU, D.; CASCAVAL, C. N.; ROSU, L. Effect of UV radiation on photolysis of epoxy maleate of bisphenol A. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 2–3, p. 218–224, Jan. 2006. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603005002893>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SALAK, A. N. et al. Thermal behavior of layered double hydroxide Zn-Al-pyrovandate: Composition, structure transformations, and recovering ability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 8, p. 4152–4157, Feb. 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp312512y>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SAMADZADEH, M. et al. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 159–164, Jul. 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.01.006>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SANTOS, C. A. C. DOS; OLIVEIRA, V. G. DE. Trends in Extreme Climate Indices for Pará State, Brazil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 32, n. 1, p. 13–24, 2017. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rbmet/v32n1/0102-7786-rbmet-32-01-0013.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDANI, M. **Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

SCHWEITZER, P. A. **Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance**. Schweitzer: CRC Press, 2006.

SENISKI, A. et al. Estudo do desempenho do aço carbono AISI 1010 sob o efeito de barreira de revestimento epóxi/HDL-Zn-Al-NO<sub>2</sub>- como inibidor de corrosão, via espectroscopia de impedância eletroquímica. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, 2020. Disponível em: <<https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/37130>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SERDECHNOVA, M. et al. Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolate anions in layered double hydroxides: In situ X-ray diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 158–165, Jan. 2016. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.023>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SHCHUKIN, D. G.; GRIGORIEV, D. O. **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**. Woodhead Publishing Limited, 2012.

SICA, Y. C. et al. Atmospheric corrosion performance of carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper in the North Brazilian coast. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 153–166, 2007. Disponível em: <[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532007000100017](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532007000100017)>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SILVA, F. B. et al. Evidências de mudanças climáticas na região de transição Amazônia-Cerrado no Estado do Maranhão. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, n. 3, p. 330–336, 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rbmet/v31n3/0102-7786-rbmet-31-03-0330.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SILVA, M. V. F. et al. Carbon Steel Corrosion: an Everyday Approach for Chemistry Teaching. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140313>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SONG, Y. et al. Application of an artificial neural network in predicting the effectiveness of trapping mechanisms on CO<sub>2</sub> sequestration in saline aquifers. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 98, p. 103042, Jul. 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103042>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SOUZA, A. S. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1989.

SPENGLER, E. et al. Corrosion protection of low toxicity paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 30, n. 1–2, p. 51–57, Jan.–Feb. 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944096006686>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

STRIVENS, T. A.; TAYLOR, C. C. An assessment of A/C impedance as a basic research and routine testing method for studying corrosion of metals under paint films. **Materials Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 199–220, Mar.–Apr. 1982. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0390603582900815>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SU, Y. et al. Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122215, Jun. 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122215>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SURNAM, B. Y. R. et al. Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy. **Matéria**, v. 21, n. 1, p. 157 – 168, 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rmat/v21n1/1517-7076-rmat-21-01-00157.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SURYANARAYANA, C.; RAO, K. C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72–78, Jul. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008000982>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TANAKA, Y.; KAKIUCHI, H. Study of epoxy compounds. Part I. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine and alcohol as catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, n. 3, p. 1063–1081, May-Jul.1963. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1963.070070322>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TANG, Y. et al. Surface & Coatings Technology A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 358, n. November 2018, p. 594–603, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.070>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TEDIM, J. et al. Corrosion protection of AA2024-T3 by LDH conversion films. Analysis of SVET results. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 215–224, Aug. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468616312129>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TEDIM, J. et al. Influence of preparation conditions of Layered Double Hydroxide conversion films on corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 164–171, Jan. 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.111>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TEDIM, J.; KUZNETSOVA, A.; SALAK, A. N.; et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1–4, Feb. 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.003>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

TIAN, Y. et al. Zn–Al–NO<sub>2</sub> layered double hydroxide as a controlled-release corrosion inhibitor for steel reinforcements. **Materials Letters**, v. 236, n. 2, p. 517–520, Feb. 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.177>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

VELU, S. et al. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 4, p. 957–964, Feb. 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1018561918863>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

WALTER, G. W. A Review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681–703, 1986. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0010938X86900338>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

XU, A. et al. Investigation the protective performance of organic coatings with different breakage degree using EIS united to SOM neural network. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 2, p. 1895–1902, Feb. 2013. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/279650908\\_Investigation\\_the\\_Protective\\_Performance\\_of\\_Organic\\_Coatings\\_with\\_Different\\_Breakage\\_Degree\\_Using\\_EIS\\_United\\_to\\_SOM\\_Neural\\_Network](https://www.researchgate.net/publication/279650908_Investigation_the_Protective_Performance_of_Organic_Coatings_with_Different_Breakage_Degree_Using_EIS_United_to_SOM_Neural_Network)>. Acesso em: 16 mar. 2021.

XU, J. et al. Chloride absorption by nitrate, nitrite and aminobenzoate intercalated layered double hydroxides. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 10, p. 5908–5916, Feb. 2017. Springer US. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-0826-y>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

XU, J. et al. Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated Mg–Al layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 129–136, Oct. 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.023>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

YAN, L. et al. One-Step in Situ Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Zn-Al Layered Double Hydroxide Film for Enhanced Corrosion Protection of Magnesium Alloys. **Langmuir**, v. 35, n. 19, p. 6312–6320, Apr. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.9b00529>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

YANG, Z. et al. Aminobenzoate modified MgAl hydrotalcites as a novel smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1436–1443, Oct. 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.049>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

YASHIRO, T. A novel synthesis of polyesters by insertion reaction of oxiranes into polyanhydrides. **Polymer Journal**, v. 31, p. 102–104, Jan. 1999. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/pj199920/>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

YEGANEH, M. et al. An investigation on the corrosion behavior of the epoxy coating embedded with mesoporous silica nanocontainer loaded by sulfamethazine inhibitor.



**Progress in Organic Coatings**, v. 128, p. 75–81, Mar. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018311019>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZHAO, X. et al. Analysis of deterioration process of organic protective coating using EIS assisted by SOM network. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 6, p. 1394–1399, Jun. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248107000525>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 602–611, Feb. 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.020>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. **Chemistry Materials**, v. 100, n. 5, p. 402–411, 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm062066k>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZHELUDKEVICH, M. L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314–323, Nov. 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.095>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZHU, W. et al. Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 157–168, May. 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.046>>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ZUO, J. et al. Preparation of MgAl layered double hydroxides intercalated with nitrite ions and corrosion protection of steel bars in simulated carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 152, n. November 2018, p. 120–129, May. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X18320109>>. Acesso em: 16 mar. 2021.